



| | | | |
|---|--|--|------------------------------------|
| (51) 国際特許分類6 H01L 21/302, G03F 7/26 | | A1 | (11) 国際公開番号 WO98/32162 |
| | | | (43) 国際公開日 1998年7月23日(23.07.98) |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04455</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月4日(04.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/8253 1997年1月21日(21.01.97) JP 特願平9/189579 1997年7月15日(15.07.97) JP 特願平9/189581 1997年7月15日(15.07.97) JP </p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒571 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 大國充弘(OHKUNI, Mitsuhiro)[JP/JP] 〒631 奈良県奈良市朱雀6丁目13-7 Nara, (JP) 久吳俊介(KUGO, Shunsuke)[JP/JP] 〒617 京都府長岡市長岡1-47-6 クリオ西口303 Kyoto, (JP) 佐々木智幸(SASAKI, Tomoyuki)[JP/JP] 〒611 京都府宇治市五ヶ庄平野5-2 宇治黄檗パークホームズ523 Kyoto, (JP)</p> | | <p>立岩健二(TATEIWA, Kenji)[JP/JP] 〒543 大阪府大阪市天王寺区勝山2-8-13-402 Osaka, (JP)</p> <p>二河秀夫(NIKOH, Hideo)[JP/JP] 〒520-02 滋賀県大津市陽明町20-11 Shiga, (JP)</p> <p>(74) 代理人 井理士 前田 弘, 外(MAEDA, Hiroshi et al.) 〒550 大阪府大阪市西区鞠本町1丁目4番8号 太平ビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 拡正書・説明書</p> | |
| <p>(54) Title: PATTERN FORMING METHOD</p> <p>(54) 発明の名称 パターン形成方法</p> <p>(57) Abstract After an organic anti-reflective film (12) is deposited on an underlying film (11), a resist pattern (15) is formed on the organic anti-reflective film (12). Using the resist pattern (15) as a mask, the organic anti-reflective film (12) is dry-etched, thus forming an anti-reflective film pattern. For dry etching of the organic anti-reflective film (12), an etching gas containing S components is used, such as a SO₂/O₂ etching gas or a COS/O₂ etching gas.</p> | | | |
| | | | |

(57)・要約

下地膜（11）の上に有機系反射防止膜（12）を堆積した後、有機系反射防止膜（12）の上にレジストパターン（15）を形成する。レジストパターン（15）をマスクとして有形系反射防止膜（12）に対してドライエッチングを行なって、反射防止膜パターンを形成する。有機系反射防止膜（12）に対するドライエッチングは、S成分を有するガスを含むエッチングガス、例えばSO₂ / O₂ 系のエッチングガス又はCOS / O₂ 系のエッチングガスを用いて行なう。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-----------|-----|------------|----|------------|
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AM | アルメニア | FR | フランス | LU | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| AT | オーストリア | GA | ガボン | LV | ラトヴィア | TD | チアード |
| AU | オーストラリア | GB | 英國 | MC | モナコ | TG | チゴー |
| AZ | アゼルバイジャン | GE | グルジア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GH | ガーナ | MG | マダガスカル | TM | トルコメニスタン |
| BB | バルバドス | GM | ガンビア | MK | マケドニア旧ユーゴス | TR | トルコ |
| BE | ベルギー | GN | ギニア | ML | ラヴィニア共和国 | TT | トリニダード・トバゴ |
| BF | ブルキナ・ファソ | GW | ギニア・ビサオ | MN | マリ | UA | ウクライナ |
| BG | ブルガリア | GR | ギリシャ | MR | モンゴル | UG | ウガンダ |
| BH | ベナン | HU | ハンガリー | MW | モーリタニア | US | 米国 |
| BR | ブラジル | ID | インドネシア | MW | マラウイ | UZ | ウズベキスタン |
| BY | ベラルーシ | IE | アイルランド | MX | メキシコ | VN | ヴィエトナム |
| CA | カナダ | IL | イスラエル | NE | ニジエール | YU | ユーゴースラヴィア |
| CF | 中央アフリカ | IS | アイスランド | NL | オランダ | ZW | ジンバブエ |
| CG | コンゴー共和国 | IT | イタリア | NO | ノールウェー | | |
| CH | スイス | JP | 日本 | NZ | ニュージーランド | | |
| CI | コートジボアール | KE | ケニア | PL | ポーランド | | |
| CM | カメルーン | KG | キルギス | PT | ポルトガル | | |
| CN | 中国 | KP | 北朝鮮 | RO | ルーマニア | | |
| CL | キューバ | KR | 韓国 | RU | ロシア | | |
| CY | キプロス | KZ | カザフスタン | SDE | スードアン | | |
| CZ | チェコ | LC | ヤント・ルシア | SEG | スウェーデン | | |
| DE | ドイツ | LL | リヒテンシュタイン | SG | スリバーランド | | |
| DK | デンマーク | LK | スリベリア | SI | シンガポール | | |
| EE | エストニア | LR | レソト | SK | スロバキア | | |
| ES | スペイン | LS | | SL | スロヴェニア | | |

明　　糸田　　書

パターン形成方法

【技術分野】

本発明は、レジスト膜よりなるレジストパターンを形成するパターン形成方法に関し、特に、レジスト膜の下に堆積された有機系反射防止膜に対してレジストパターンをマスクとしてドライエッチングを行なう技術に関する。

【背景技術】

近年、半導体集積回路素子の微細化に伴って、リソグラフィー工程における露光光の光源は短波長化しており、現在では、光源としてはK r Fエキシマレーザ(波長248nm)等が用いられようとしている。

ところで、露光光の光源が短波長化すればするほど、レジスト膜に対して露光を行なう際の露光光の基板反射率が増加するため、露光光が基板で反射されてなる反射光に起因するレジストパターンの寸法変動が起きやすい。レジストパターンの寸法変動は、露光光がレジスト膜の下の基板で反射されて、反射光としてレジスト膜に入射する際に、レジスト膜が反射光により再び露光されてしまうため、レジスト膜における露光したくない部分まで露光されることにより発生する。

そこで、最近では、反射光のレジスト膜への入射を抑制するために、レジスト膜の下に有機系反射防止膜(Organic Bottom Anti-Reflective Coating:以下、各表及び図面においては、単にARCと略す。)を形成するプロセスが提案されている。このプロセスは、主として、ゲート幅が0.25μm以下のルールを持つ高性能デバイスにおける半導体素子の製造工程において用いられる技術である。

以下、図1(a)～(e)を参照にしながら、有機系反射防止膜を利用したレジストパターンの形成方法について説明する。

まず、図1(a)に示すように、下地膜11(例えば、ポリシリコン膜、シリコン酸化膜又はタンクステンシリサイド膜)上に、表面が平坦になるように有機系反射防止膜12を堆積した後、図1(b)に示すように、有機系反射防止膜1

2の上に、ポジ型のレジストよりなるレジスト膜13を堆積する。

次に、図1(c)に示すように、マスク14を用いてレジスト膜13に対して選択的に露光を行なった後、露光されたレジスト膜13に対して現像処理を行なうことにより、図1(d)に示すように、レジスト膜13における露光部を除去して、レジストパターン15を形成する。

次に、図1(e)に示すように、レジストパターン15をマスクとして有機系反射防止膜12に対してドライエッチングを行なって、有機系反射防止膜12におけるレジストパターン15に覆われていない部分を除去する。

ところで、前記のように有機系反射防止膜12を用いるパターン形成方法においては、有機系反射防止膜12に対してドライエッチングを行なう際に、有機系反射防止膜12に寸法変動が発生し易いという問題、有機系反射防止膜12シリコンを含む下地膜11との選択比が低いという問題、及び、エッチングを行なう反応室内に発生するパーティクルが増加するという問題がある。

有機系反射防止膜12に寸法変動が発生し易いという問題については、有機系反射防止膜12がレジスト膜13と同様にカーボン系の材料であるため、有機系反射防止膜12をエッチングする際にレジストパターン15も同時にエッチングされてしまうことが原因であると考えられる。

また、反応室内に発生するパーティクルが増加するという問題については、有機系反射防止膜12をエッチングする際に、該有機系反射防止膜12から発生するパーティクルが原因であると考えられる。

そこで、前記の各問題を解決するため、有機系反射防止膜12に対するエッチングガスとして、HBr/O₂系のガス及びN₂/O₂系のガスが提案されている。

また、最近では、1996年秋季第57回応用物理学術講演会において、有機系反射防止膜12に対するエッチングガスとしてCl₂/O₂系のガスを用いると、寸法制御性が良くなると共に下地膜であるポリシリコン膜との選択比も無限大になると報告されている(NEC:西沢ら、No.2 p483, 7a-T-1)と共に、有機系反射防止膜12に対するエッチングガスとしてCO/N₂/O₂系のガスを用いると、レジスト膜に対する選択比が向上すると報告されている(LGSemicon Je

onら、No. 2 p522, 8a-T-7)。

(C₁₂ / O₂ 系のガスを用いてドライエッティングを行なう場合の問題)

ところが、本件発明者等が、C₁₂ / O₂ 系のガスを用いて有機系反射防止膜 12 に対してドライエッティングを行なったところ、以下に説明するような新たな問題が生じた。

以下、C₁₂ / O₂ 系のガスを用いて有機系反射防止膜に対して行なうドライエッティング方法について説明する。ドライエッティング装置としては、様々なエッティング装置を用いることができるが、ここでは、図2に示す第1のエッティング装置を用いてドライエッティングを行なった場合の結果について説明する。

第1のエッティング装置は、接地されていると共に、内壁面がセラミック、アルミナ又は石英等の絶縁物で覆われているチャンバー21を備えている。

チャンバー21の内部における側方には、第1の側方電極22A、第2の側方電極22B及び第3の側方電極22Cが同一円周上に等間隔に設けられており、これら第1の側方電極22A、第2の側方電極22B及び第3の側方電極22Cには、第1の高周波電源23A、第2の高周波電源23B及び第3の高周波電源23Cから放電電力は等しいが位相が互いにほぼ120°ずつ異なる54.24 MHzの高周波電力が図示しない整合回路を介して供給される。すなわち、第2の側方電極22Bには第1の側方電極22Aに比べて位相が120°進んだ高周波電力が供給され、第3の側方電極22Cには第1の側方電極22Aに比べて位相が120°遅れた高周波電力が供給される。尚、第1～第3の高周波電源23A～23Cには、図示しないフェーズシフタにより120°ずつの位相差が生じる。

チャンバー21の内部における底部には、アース電極24が設けられ、該アース電極24の上には、基板を載置するための下部電極としての試料台25が設けられている。試料台25には第4の高周波電源26からバイアス高周波電圧が印加される。

また、図示は省略しているが、チャンバー21には、エッティングガスをマスフローコントローラを介してチャンバー21内に導入するためのガス導入部が設けられていると共に、チャンバー21内の圧力を0.1 Pa～10 Pa程度に制御

するターボポンプが設けられている。

以下、第1のエッティング装置を用いて行なう有機系反射防止膜に対するドライエッティング方法について、図4（a）、（b）を参照しながら説明する。

まず、図4（a）に示すように、シリコンウェハ41の上に熱シリコン酸化膜42を形成した後、該熱シリコン酸化膜42の上に下地膜としてのポリシリコン膜43を堆積する。その後、ポリシリコン膜43の上に膜厚150nmの有機系反射防止膜44及びレジスト膜を順次堆積した後、該レジスト膜に対してエッティングを行なってレジスト膜よりなるレジストパターン45を形成する。

次に、図4（b）に示すように、レジストパターン45をマスクとして有機系反射防止膜44に対してドライエッティングを行なう。このドライエッティングのプロセス条件は【表1】に示す通りである。

尚、【表1】において、LEP（Lissajous Electron Plasma）は、第1～第3の高周波電源23A、23B及び23Cから供給されるプラズマ発生用の高周波電力の周波数及び電力を示し、RF（Radio Frequency）は第4の高周波電源26から供給されるバイアス高周波電力の周波数及び電力を示している。LEF及びRFの意味については、以下においてエッティングプロセス条件を示す各表及び説明において共通である。

【表1】

エッティングプロセス条件

| | |
|----------------------------------|---|
| C1 ₂ / O ₂ | 20 / 20 (sccm) |
| LEP / RF | 54.24 / 13.56 (MHz) 3 × 100 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | -5 (°C) |

エッチング結果は【表2】に示す通りであって、エッチング後の有機系反射防止膜44の断面形状は垂直であり、寸法変動特性及びポリシリコン膜43との選択比特性も良好であった。尚、【表2】において、openとは、ラインアンドスペースのスペース幅が1μm以上である配線パターン領域を示し、denseとはラインアンドスペースのスペース幅が0.3μm程度である配線パターン領域を示している。open及びdenseの意味については、以下においてエッチング特性結果を示す各表及び各説明において共通である。

【表2】

エッチング特性結果

| | |
|--------------|-----------------------------------|
| ARCエッチレート | 1600 (Å/min) |
| 均一性 | ±2.0 (%) |
| 寸法変動 | -0.02μm (open) -0.05μm (dense) |
| ポリシリコン膜との選択比 | ∞ |
| ポリシリコン膜の荒れ | あり |
| パーティクルの発生 | 少ない |

ところが、シリコンウェハ41の面内における一部の領域、特にレジストパターン45の開口部の面積が小さい領域(dense領域)では、有機系反射防止膜44の下地膜であるポリシリコン膜43もエッチングされてしまい、ポリシリ

コン膜43に表面荒れが発生するという新たな問題が生じた。このように有機系反射防止膜44に対するエッティングの際にポリシリコン膜43に表面荒れが生じると、パターン化されたポリシリコン膜43にも荒れが残るので、実用上大きな問題になる。

(N₂ / O₂ 系のガスを用いてドライエッティングを行なう場合の問題)

また、本件発明者等が、N₂ / O₂ 系のガスを用いて有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なったところ、以下に説明するような新たな問題が生じた。以下、N₂ / O₂ 系のガスを用いて有機系反射防止膜に対して行なうエッティング方法について説明する。尚、ドライエッティング装置としては、様々なエッティング装置を用いることができるが、ここでは、図3に示す第2のエッティング装置を用いてドライエッティングを行なった場合の結果について説明する。

第2のエッティング装置は、接地されていると共に、内壁面がセラミック、アルミナ又は石英等の絶縁物で覆われたチャンバー31を備えており、該チャンバー31の内部には、上部において誘導結合型コイル32が設けられていると共に、下部において高周波電力が印可される下部電極としての試料台33がアース電極34の上に設けられている。誘導結合型コイル32の一端には第1の高周波電力供給源35から図示しない整合回路を介して13.56 MHzの高周波電力が印加されると共に、試料台33には第2の高周波電力供給源36から13.56 MHzの高周波電力が印可される。尚、誘導結合型コイル32の他端はチャンバー31の側壁に接続されることにより接地されている。また、図示は省略しているが、チャンバー31には、エッティングガスをマスフローコントローラを介してチャンバー31内に導入するためのガス導入部が設けられていると共に、チャンバー31内の圧力を0.1 Pa～10 Pa程度に制御するターボポンプが設けられている。

以下、第2のエッティング装置を用いて行なう有機系反射防止膜に対するドライエッティング方法について、図4(a)、(b)を参照しながら説明する。

まず、図4(a)に示すように、シリコンウェハ41の上に熱シリコン酸化膜42を形成した後、該熱シリコン酸化膜42の上に下地膜としてのポリシリコン膜43を堆積する。その後、ポリシリコン膜43の上に膜厚150 nmの有機系

反射防止膜44及びレジスト膜を順次堆積した後、該レジスト膜に対してエッチングを行なってレジスト膜よりなるレジストパターン45を形成する。

次に、図4(b)に示すように、レジストパターン45をマスクとして有機系反射防止膜44に対してドライエッチングを行なう。このドライエッチングのプロセス条件は【表3】に示す通りである。尚、【表3】において、ICP(Inductively Coupled Plasma)は、第1の高周波電力供給源35から供給されるプラズマ発生用の高周波電力の周波数及び電力を示しており、ICPの意味については、以下においてエッチングプロセス条件を示す各表及び各説明において共通である。

エッチング結果は【表4】に示す通りであって、【表4】から分かるように、パターン化された有機系反射防止膜44の断面形状は垂直であって、寸法変動特性及びポリシリコン膜43との選択比特性も良好であった。

【表3】

エッチングプロセス条件

| | |
|---------------------------------|-----------------------------|
| N ₂ / O ₂ | 20 / 20 (sccm) |
| ICP / RF | 13.56 (MHz) 300 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | 10 (°C) |

【表4】

エッチング特性結果

| | |
|--------------|-------------------------------------|
| ARCエッチレート | 1600 (Å/min) |
| 均一性 | ±2.0 (%) |
| 寸法変動 | -0.04 μm (open) -0.06 μm (dense) |
| ポリシリコン膜との選択比 | ∞ |
| 異物状残渣 | あり |

ところが、ドライエッチング後に、被エッチング基板であるシリコンウェハ41を顕微鏡により暗視野で目検を行なったところ、多数（3 mm²当たり100個程度）の異物状残渣が観察された。このように有機系反射防止膜44に対するエッチングの際に異物状残渣が生じると、後工程において行なうポリシリコン膜43に対するエッチングにおいて異物状残渣がポリシリコン膜43に転写されるので、実用上大きな問題になる。

前記に鑑み、本発明は、有機系反射防止膜に対するドライエッチングにおいて、パターン化された有機系反射防止膜に垂直な断面形状が得られ、有機系反射防止膜の寸法変動特性及び下地膜に対する選択比特性も良好である上に、下地膜に表面荒れが発生しないようにすることを第1の目的とし、パターン化された有機系反射防止膜に垂直な断面形状が得られ、有機系反射防止膜の寸法変動特性及びポリシリコン膜に対する選択比特性も良好である上に、異物状残渣が発生しないようにすることを第2の目的とする。

【発明の開示】

(第1の目的を達成するための解決手段)

本件発明者等は、シリコンウェハの面内におけるレジストパターンの開口部の面積が小さい領域で、下地膜であるポリシリコン膜に表面荒れが発生する理由について検討した結果、下記のことを見出した。すなわち、図21は、下地膜であるポリシリコン膜に表面荒れが生じた領域のレジストパターンの平面を示しており、図21に示すように、コの字状に形成されたレジストパターンにおける三辺に囲まれた領域は、対向する辺同士の間隔が0.3μmの狭い領域になっている。この狭い領域は、有機系反射防止膜に対してCl₂ / O₂系のエッティングガスを用いるドライエッティングを行なう前には、下地膜であるポリシリコン膜は有機系反射防止膜により覆われており、図21は有機系反射防止膜に対するエッティングが終了した段階の平面を示している。

有機系反射防止膜に対して、図21に示すようなレジストパターンをマスクとしてCl₂ / O₂系のエッティングガスを用いてドライエッティングすると、レジストパターンにおける0.3μm幅の狭い領域は、周辺をレジストパターンによって囲まれた状態になっているため、Cl₂ / O₂系ガスのうちのO₂成分がレジスト膜を構成するCと反応してしまう結果、レジストパターンにおける狭い領域では、エッティングガスはCl₂の成分が過剰に存在することになる。

ここで、Cl₂ガスについて考えると、Cl₂ガスは、ハロゲン系のガスであるため、有機系反射防止膜のみならずポリシリコン膜をもエッティングするので、レジストパターンにおける狭い領域では、有機系反射防止膜のみならず、下地膜であるポリシリコン膜もエッティングされてしまう。このため、レジストパターンの狭い領域においてポリシリコン膜に表面荒れが生じるのである。

尚、Cl₂ / O₂系のエッティングガスは、ポリシリコン膜のほかに、アモルファスシリコン膜、ポリシリコン膜又はタンゲステンシリサイド膜等のシリコン系の下地膜をもエッティングするので、前述の問題は下地膜がシリコン系の膜である場合に共通して発生する。

以上の説明は、本件発明者等がCl₂ / O₂系のエッティングガスを用いて実験を行なうことによって得られた第1の知見である。

(第2の目的を達成するための解決手段)

また、本件発明者等は、異物状残渣をE S C A（電子発光分析）により分析した結果、異物状残渣はシリコン系の異物であることを見出した。

そこで、今回、使用した有機系反射防止膜の材料（商品名：CD 9；アメリカ、プリューワサイエンス社製）に対して発光分光分析法により無機系成分の分析を行なったところ、有機系反射防止膜の材料から10 ppm程度のシリコン成分が検出された。

ここで、N₂ / O₂ 系ガスについて考える。N₂ / O₂ 系ガスは有機系反射防止膜の有機成分をエッティングすることは可能であるが、シリコン系成分をエッティングすることはできない。従って、有機系反射防止膜にシリコンの不純物が混入されていると、混入されたシリコンはエッティングされずに残存し、残存するシリコンが異物状残渣の発生源になると考えられる。

以上の説明は、本件発明者等がN₂ / O₂ 系のエッティングガスを用いて実験を行なうことによって得られた第2の知見である。

本件発明に係る第1のパターン形成方法は、前記の第1の知見に基づいてなされたものであって、基板上に形成された下地膜の上有機系反射防止膜を堆積する第1の工程と、有機系反射防止膜の上にレジストパターンを形成する第2の工程と、レジストパターンをマスクとして有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なって有機系反射防止膜よりなる反射防止膜パターンを形成する第3の工程とを備えたパターン形成方法を前提とし、第3の工程は、S成分を有するガスを含むエッティングガスを用いてドライエッティングを行なって反射防止膜パターンを形成する工程を含む。

第1のパターン形成方法によると、エッティングガスに含まれるS成分がSiとの反応確率が小さいので、エッティングガスが、有機系反射防止膜の下側に形成されているポリシリコン膜等のSiを含む下地膜をエッティングしたり、下地膜に局所的に表面荒れを引き起こしたりしない。

また、エッティングガスに含まれるS成分が、レジストパターンや有機系反射防止膜の主成分であるCと結合することにより、レジストパターンや有機系反射防止膜のパターン側壁にC-Sという形で付着してパターン側壁を保護するので、

エッティングの有機系反射防止膜の寸法変動特性が優れている。

第1のパターン形成方法の第3の工程におけるエッティングガスは SO_2 / O_2 系のガスであることが好ましい。

このようにすると、エッティングガスにおける O_2 の混合割合を調整することにより、エッティング後の有機系反射防止膜の寸法変動特性を制御することが容易になる。

この場合、 SO_2 / O_2 系のガスにおける SO_2 に対する O_2 の混合割合は2分の1以上であることがより好ましい。

このようにすると、エッティング後の有機系反射防止膜の寸法がレジストパターンの寸法よりも大きくなる事態を防止できる。

第1のパターン形成方法の第3の工程は、基板を15°C以下の温度に保持した状態でドライエッティングを行なって反射防止膜パターンを形成する工程を含むことが好ましい。

このようにすると、エッティング後の有機系反射防止膜の寸法変動特性が向上する。

第1のパターン形成方法の第3の工程におけるエッティングガスは、硫化カルボニル (COS) を含むガスであることが好ましい。

このようにすると、 COS は SO_2 に比べて液化し難いので、取り扱いが容易になる。

本発明に係る第2のパターン形成方法は、前記の第1の知見に基づいてなされたものであって、基板上に形成された下地膜の上に有機系反射防止膜を堆積する第1の工程と、有機系反射防止膜の上にレジストパターンを形成する第2の工程と、レジストパターンをマスクとして有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なって有機系反射防止膜よりなる反射防止膜パターンを形成する第3の工程とを備えたパターン形成方法を前提とし、第3の工程は、S成分を有するガスを含むエッティングガスを用いてドライエッティングを行なって反射防止膜パターンを形成するパターン形成工程と、基板上に残留するS成分を除去するS成分除去工程とを含む。

第2のパターン形成方法によると、第1のパターン形成方法と同様、エッキン

ガスに含まれるS成分がSiとの反応確率が小さいので、エッティングガスが、有機系反射防止膜の下側に形成されているポリシリコン膜等のSiを含む下地膜をエッティングしたり、下地膜に局所的に表面荒れを引き起こしたりしない。

また、エッティングガスに含まれるS成分が、レジストパターンや有機系反射防止膜の主成分であるCと結合することにより、レジストパターンや有機系反射防止膜のパターン側壁にC-Sという形で付着してパターン側壁を保護するので、エッティングの有機系反射防止膜の寸法変動特性が優れている。

また、S成分を有するガスを含むエッティングガスから発生したS成分を除去するため、基板上に残留するS成分が大気中の水分と反応して残渣となって下地膜のパターン形状に不良が発生する事態を防止することができる。

第2のパターン形成方法のS成分除去工程は、S成分を含まないガスよりなるプラズマを用いてプラズマ処理する工程を含むことが好ましい。

このようにすると、プラズマ処理により確実にS成分を除去することができる。

プラズマ処理は、アノードカップル方式又は前記基板が載置されている電極にバイアス電圧を印加しない方式により行なわれることがより好ましい。

このようにすると、レジストパターンの上部に滞留するN⁺イオン成分が過多にならないので、レジストパターンの上部がN⁺イオン成分によりスパッタリングされてパターン崩れが発生する事態を防止することができる。

また、プラズマ処理は、下地膜の表面の凹凸の大きさ又は下地膜の種類に応じて、ガス圧力、ガス流量、温度、高周波出力及び処理時間のうちの少なくとも1つよりなるプラズマ処理条件を設定する工程を含むことがより好ましい。このようにすると、基板上に残存するS成分を確実に除去できる。

第2のパターン形成方法のS成分除去工程は、基板を加熱することによりS成分を除去する工程を含むことが好ましい。

このようにすると、基板上に存在するS成分を含む残留物を気化させることができるので、基板上に残存するS成分を確実に除去できる。

第2のパターン形成方法のS成分除去工程は、基板を洗浄することによりS成分を除去する工程を含むことが好ましい。

このようにすると、容易且つ確実に基板上に残存する S 成分を確実に除去できる。

第 2 のパターン形成方法の S 成分除去工程は、基板上の酸性の堆積物をアルカリ系の溶液で中和した後、基板を洗浄することにより、S 成分を除去する工程を含むことが好ましい。

このようにすると、基板上に残存する S 成分を含む堆積物が中和されて溶解するので、洗浄により確実に除去することができる。

本発明に係る第 3 のパターン形成方法は、前記の第 2 の知見に基づいてなされたものであって、基板上に形成された下地膜の上に有機系反射防止膜を堆積する第 1 の工程と、有機系反射防止膜の上にレジストパターンを形成する第 2 の工程と、レジストパターンをマスクとして有機系反射防止膜に対してドライエッチングを行なって有機系反射防止膜よりなる反射防止膜パターンを形成する第 3 の工程とを備えたパターン形成方法を前提とし、第 3 の工程は、有機系反射防止膜中にシリコンが含有されているときに、有機系反射防止膜に対してハロゲン系のガス及びフロロカーボン系のガスのうちの少なくとも 1 つのガスを含むエッチングガスを用いてドライエッチングを行なって反射防止膜パターンを形成する工程を含む。

第 3 のパターン形成方法によると、ハロゲン系のガス及びフロロカーボン系のガスのうちの少なくとも 1 つのガスを含むエッチングガスは、有機系反射防止膜の有機成分をエッチングすることができると共に、有機系反射防止膜に含まれるシリコン等の不純物をもエッチングすることができる。このため、垂直な断面形状を持つパターン化された有機系反射防止膜を形成することができると共に、基板上に未反応のシリコン等の不純物が残存しないので、基板上にシリコン等の不純物よりなる異物状残渣が形成されることがない。

【図面の簡単な説明】

図 1 (a) ~ (e) は、従来及び本発明の各実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

図 2 は、従来及び本発明の各実施形態に係るパターン形成方法に用いる第 1 のエッチング装置の概略図である。

図3は、従来及び本発明の各実施形態に係るパターン形成方法に用いる第2のエッティング装置の概略図である。

図4(a)及び(b)は、従来及び本発明の各実施形態に係るパターン形成方法の各工程を具体的に説明する断面図である。

図5は、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法において、エッティングガスに含まれるO₂ガスの量と、有機系反射防止膜のエッティングレート及び膜厚の均一性との関係を示す図である。

図6は、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法において、エッティングガスに含まれるO₂ガスの量と、openパターン部及びdenseパターン部の寸法変動量との関係を示す図である。

図7は、本発明の第4の実施形態に係るパターン形成方法において、下部電極の温度と、openパターン部及びdenseパターン部の寸法変動量との関係を示す特性図である。

図8は、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法において、プラズマの処理時間及びポリシリコン膜のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとパーティクル数との関係を示す図である。

図9は、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法において、プラズマ処理のガスのガス圧力及びポリシリコン膜のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとパーティクル数との関係を示す図である。

図10は、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法において、プラズマ処理のガス流量及びポリシリコン膜のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとパーティクル数との関係を示す図である。

図11は、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法において、プラズマ処理の温度及びポリシリコン膜のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとパーティクル数との関係を示す図である。

図12は、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法において、プラズマ処理におけるLEPパワー及びポリシリコン膜のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとパーティクル数との関係を示す図である。

図13は、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法において、プラズ

マ処理におけるR Fパワー及びポリシリコン膜のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとパーティクル数との関係を示す図である。

図14は、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成方法において、下地膜の種類及びプラズマの処理時間を変化させたときの、処理時間とパーティクル数との関係を示す図である。

図15は、本発明の第7の実施形態に係るパターン形成方法において、ホットプレートの加熱温度を変化させたときの、加熱温度とパーティクル数との関係を示す図である。

図16は、本発明の第7の実施形態に係るパターン形成方法において、ホットプレートによる加熱時間を変化させたときの、加熱時間とパーティクル数との関係を示す図である。

図17は、本発明の第7の実施形態に係るパターン形成方法において、ホットプレートの加熱温度を変化させたときの、加熱温度とTDS法によるSO₂成分の検出強度との関係を示す図である。

図18は、本発明の第8の実施形態に係るパターン形成方法において、水洗温度を変化させたときの、水洗温度とパーティクル数との関係を示す図である。

図19は、本発明の第8の実施形態に係るパターン形成方法において、水洗時間を変化させたときの、水洗時間とパーティクル数との関係を示す図である。

図20は、本発明の第9の実施形態に係るパターン形成方法において、中和時間を変化させたときの、中和時間とパーティクル数との関係を示す図である。

図21は、従来のパターン形成方法において、下地膜の表面荒れが生じるレジストパターンの平面図である。

図22は、本発明の第12の実施形態に係るパターン形成方法におけるドライエッキング後のレジストパターンの上部の様子を示す断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明の各実施形態に係るパターン形成方法について説明するが、その前提として、各実施形態に共通するパターン形成工程について図1(a)～(e)を参照しながら説明する。

まず、図1(a)に示すように、ポリシリコン膜よりなる下地膜11の上に、

表面が平坦になるように有機系反射防止膜12を堆積した後、図1（b）に示すように、有機系反射防止膜12の上に、ポジ型のレジストよりなるレジスト膜13を堆積する。

次に、図1（c）に示すように、マスク14を用いてレジスト膜13に対して選択的に露光を行なった後、露光されたレジスト膜13に対して現像処理を行なうことにより、図1（d）に示すように、レジスト膜13における露光部を除去して、レジストパターン15を形成する。

次に、図1（e）に示すように、レジストパターン15をマスクとして有機系反射防止膜12に対してドライエッチングを行なって、有機系反射防止膜12におけるレジストパターン15に覆われていない部分を除去する。

（第1の実施形態）

第1の実施形態は、前記の第1の知見に基づいてなされたものであって、具体的には、 SO_2/O_2 系のエッチングガスを用いて有機系反射防止膜に対してドライエッチングを行なうものである。

ドライエッチングを行なう装置については、特に問題にならないが、比較のために、図2に示した第1のドライエッチング装置を用い、被エッチング膜については図4に示した構成のものとした。

第1の実施形態に係るエッチングのエッチングプロセス条件は、〔表5〕に示す通りであり、エッチング特性結果は〔表6〕に示す通りである。〔表6〕から分かるように、有機系反射防止膜44に多少の寸法変動は存在するが、垂直形状が得られると共に、 Cl_2/O_2 系のガスを用いる従来のドライエッチングにおいて発生していた、下地膜であるポリシリコン膜43の表面荒れは一切発生しなかつた。

【表5】

エッチングプロセス条件

| | |
|----------------------------------|---|
| SO ₂ / O ₂ | 32 / 8 (sccm) |
| LEP / RF | 54.24 / 13.56 (MHz) 3 × 100 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | 20 (°C) |

【表6】

エッチング特性結果

| | |
|--------------|-------------------------------------|
| ARCエッチレート | 2000 (Å/min) |
| 均一性 | ±3.5 (%) |
| 寸法変動 | +0.05 μm (open) +0.06 μm (dense) |
| ポリシリコン膜との選択比 | ∞ |
| ポリシリコン膜の荒れ | なし |
| パーティクルの発生 | 多い |

このように、有機系反射防止膜44に垂直形状が得られる理由は、エッティングガスに含まれるS成分が、レジストパターン45や有機系反射防止膜44の主成分であるCと結合することにより、レジストパターン45及び有機系反射防止膜44のパターン側壁にC-Sという形で付着してパターン側壁を保護するからであると考えられる。

また、ポリシリコン膜43に表面荒れが全く発生しなかった理由は、SはSiとの反応確率が小さいので、有機系反射防止膜44の下地膜がポリシリコン膜43の場合であっても、S成分がポリシリコン膜43をエッティングしたり、局所的にポリシリコン膜43に表面荒れを引き起こしたりすることがないためと考えられる。

(第2の実施形態)

第2の実施形態は、前記の第1の知見に基づいてなされたものであって、具体的には、硫化カルボニル(COS)と酸素(O₂)との混合ガスよりなるエッティングガスを用いて有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なうものである。COSの沸点は-50.2℃であるため、COSはSO₂(沸点:-10.06℃)に比べて液化し難いので取り扱いが容易である。

ドライエッティングを行なう装置については、特に問題にならないが、比較のために、図2に示した第1のドライエッティング装置を用い、被エッティング膜については図4に示した構成のものとした。

第2の実施形態に係るエッティングのエッティングプロセス条件は[表7]に示す通りであって、エッティング特性結果は[表8]に示す通りである。

【表7】

エッチングプロセス条件

| | |
|------------------------|--|
| C O S / O ₂ | 2 0 / 2 0 (s c c m) |
| L E P / R F | 5 4. 2 4 / 1 3. 5 6 (M H z) 3 × 1 0 0 / 7 0 (W) |
| 压 力 | 5 (m T o r r) |
| 下部電極の温度 | 2 0 (°C) |

【表8】

エッチング特性結果

| | |
|------------------|--|
| A R C エッチレート | 1 8 0 0 (Å / m i n) |
| 均一性 | ± 3. 0 (%) |
| 寸法変動 | - 0. 0 1 μm (o p e n) - 0. 0 3 μm (d e n s e) |
| ポリシリコン膜 との選択比 | ∞ |
| ポリシリコン膜の荒れ | なし |

[表8]に示すように、COS/O₂系のエッティングガスを用いる場合の有機系反射防止膜の寸法変動(Open-0.01μm, Dense-0.03μm)は、[表2]に示すCl₂/O₂系のエッティングガスを用いる場合の寸法変動(Open-0.02μm, Dense-0.05μm)及び[表6]に示す第1の実施形態のSO₂/O₂系のエッティングガスを用いる場合の寸法変動(Open+0.05μm, Dense+0.06μm)に比べて小さい。

また、COS/O₂系のエッティングガスを用いてドライエッティングすると、エッティング後の有機系反射防止膜44としては垂直形状が得られると共に、従来のようにCl₂/O₂系のガスを用いるエッティングの際に発生していた、下地膜であるポリシリコン膜43に表面荒れは全く発生しなかった。

COS/O₂系ガスを用いると、COSにC及びSが含まれているため、COSと、レジストパターン45及び有機系反射防止膜44との間で容易にC-S結合又はC-C結合等が形成され、C-S結合又はC-C結合がレジストパターン45及び有機系反射防止膜44の側壁に堆積物として付着するので、レジストパターン45及び有機系反射防止膜44の側壁が保護されるためであると考えられる。

また、COS/O₂系ガスを用いると、ポリシリコン膜43に表面荒れが全く発生しなかった理由は、SはSiとの反応確率が小さいので、有機系反射防止膜44の下地膜がポリシリコン膜43の場合であっても、Sがポリシリコン膜43をエッティングしたり、局所的にポリシリコン膜43の表面荒れを引き起こしたりすることがないためと考えられる。

(第3の実施形態)

ところで、SO₂/O₂系のエッティングガスを用いて有機系反射防止膜44に対してドライエッティングを行なう第1の実施形態によると、下地膜であるポリシリコン膜43に表面荒れは発生しなかったが、有機系反射防止膜44に多少の寸法変動が存在していると共にパーティクルの発生数が多いという問題があった。すなわち、[表6]に示すように、エッティング後の有機系反射防止膜44の寸法がレジストパターン45の寸法よりも大きくなってしまうと共に、パーティクルの発生数も多かった。エッティング後の有機系反射防止膜44の寸法がレジストパ

ターン4 5の寸法よりも大きくなると、後工程において、レジストパターン4 5を用いてポリシリコン膜4 3に対してエッチングを行なうと、パターン化されたポリシリコン膜4 3の寸法が変動してしまうという問題が生じる。

そこで、第3の実施形態は、第1の実施形態により得られる効果に加えて、有機系反射防止膜4 4に寸法変動が生じないようにすると共にパーティクル数を低減させるものである。具体的にはSO₂ / O₂ 系のエッチングガスにおけるO₂ガスの混合割合を制御するものである。

第3の実施形態においても、図2に示した第1のドライエッチング装置を用い、被エッチング膜については図4に示した構成のものとした。

第3の実施形態に係るエッチングのエッチングプロセス条件は、【表9】に示す通りである。

【表9】

エッチングプロセス条件

| | |
|----------------------------------|---|
| SO ₂ / O ₂ | 20 / X (sccm) |
| LEP / RF | 54.24 / 13.56 (MHz) 3 × 100 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | -10 (°C) |

尚、【表9】のSO₂ / O₂におけるXはO₂ガスの混合量であって、具体的な数値については後述する。

エッチング特性結果は【表10】に示す通りであって、エッチング後の有機系反射防止膜4 4として垂直形状が得られると共に、寸法変動特性及びポリシリコン膜4 3との選択比特性も良好であった。また、Sラジカルが吸着しているため

局所的にイオン成分が集中しているポリシリコン膜43の表面においても、SiとSとの反応性がSiとClとの反応性に比べて著しく低いので、ポリシリコン膜43の表面荒れが発生せず、これにより、パターン化されたポリシリコン膜43にも荒れが発生しないので、実用上の問題は特になかった。さらに、O₂ガスの流量が最も低い5sccmの場合でも、パーティクルは全く発生しなかった。

【表10】

エッチング特性結果

| | |
|--------------|---|
| ARCエッチレート | 1500~2500 (Å/min) |
| 均一性 | ±4.0 (%) |
| 寸法変動 | -0.02~+0.01 μm (open) -0.03~+0.01 μm (dense) |
| ポリシリコン膜との選択比 | ∞ |
| ポリシリコン膜の荒れ | なし |
| パーティクルの発生 | 少ない |

図5は、O₂ガスの混合量Xとして種々な値を採用した場合における有機系反射防止膜34のエッチングレート及び膜厚の均一性を示し、図6は、O₂ガスの混合量Xとして種々な値を採用した場合におけるopenパターン部及びdenseパターン部の寸法変動量を示している。

図6から明らかなように、O₂ガスの流量が10sccm以上であると、エッチング後の有機系反射防止膜44の寸法がレジストパターン45の寸法よりも大

きくなることはなかった。従って、O₂ ガスの流量が 10 sccm 以上、つまり S O₂ ガスに対する O₂ ガスの混合割合が 1/2 以上であれば、寸法変動の問題が生じないので、後に行なうレジストパターン 4 5 を用いたドライエッチング加工を正確に行なうことができる。

尚、図 6において、O₂ ガスの流量が少ない (O₂ ガスの混合割合が少ない) ときに寸法変動量がプラスになる理由は、S 成分の割合が多くなって S と C との反応が多く起こるため、S-C 結合がエッチング後の有機系反射防止膜 4 4 の側壁に多く付着することに起因し、O₂ ガスの流量が多い (O₂ ガスの混合割合が多い) ときに寸法変動量がマイナスになるのは、S 成分の割合が少なくて S と C との反応が余り起こらないため、S-C 結合がエッチング後の有機系反射防止膜 4 4 の側壁に殆ど付着しないことに起因するものと考えられる。

(第 4 の実施形態)

ところで、第 3 の実施形態によると、寸法変動特性及びポリシリコン膜 4 3 との選択比特性が良好であり、ポリシリコン膜 4 3 の表面荒れが発生しないと共にパーティクルも全く発生しないが、第 4 の実施形態は、寸法変動特性を一層改善するべく、基板を載置する下部電極としての試料台 2 5 の温度を制御するものである。具体的には、第 3 の実施形態において示したような条件下、つまりエッチング後の有機系反射防止膜 4 4 の寸法がレジストパターン 4 5 の寸法よりも大きくならないような O₂ ガスの混合割合の条件下で、下部電極である試料台 2 5 の温度を制御するものである。

第 4 の実施形態においても、図 2 に示した第 1 のドライエッチング装置を用い、被エッチング膜については図 4 に示した構成のものとした。

第 4 の実施形態に係るエッチングのエッチングプロセス条件は、[表 1 1] に示す通りである。尚、[表 1 1] の下部電極の温度である X の具体的な数値については後述する。

また、エッチング特性結果は [表 1 2] に示す通りであって、エッチング後の有機系反射防止膜 4 4 として垂直形状が得られ、ポリシリコン膜 4 3 との選択比特性も良好であり、ポリシリコン膜 4 3 に表面荒れが発生しない上に、寸法変動特性が一層改善されている。

【表11】

エッチングプロセス条件

| | |
|----------------------------------|---|
| SO ₂ / O ₂ | 20 / 20 (sccm) |
| LEP / R F | 54.24 / 13.56 (MHz) 3 × 100 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | X (°C) |

【表12】

エッチング特性結果

| | |
|------------------|---|
| ARCエッチレート | 1800 ~ 2000 (Å/min) |
| 均一性 | 4.0 (%) 以下 |
| 寸法変動 | -0.03 ~ 0.00 μm (open) -0.03 ~ 0.00 μm (dense) |
| ポリシリコン膜 との選択比 | ∞ |
| ポリシリコン膜の荒れ | なし |
| パーティクルの発生 | 少ない |

図7は、下部電極の温度Xとして種々な値を採用した場合におけるopen領域及びdense領域の寸法変動量を示している。

図7から明らかなように、下部電極の温度Xが上昇するに伴って、寸法変動はマイナス側にシフトする傾向がある。特に下部電極の温度Xが+65°Cのときには寸法変動量は0.03μm程度マイナスになる。これは下部電極の温度Xが高くなると、レジストパターン45や有機系反射防止膜44の主成分であるCとエッチャントであるSとが反応してCS₂という形でガス化し、外部に排出され易いため、C-S結合を持つポリマー状の堆積成分が少なくなつて、レジストパターン45や有機系反射防止膜44の側壁にC-S結合を持つポリマー状の堆積成分が付着し難くなるためと考えられる。従つて、寸法変動をマイナス側にシフトさせないという観点からは、下部電極の温度Xは低い方が好ましい。

また、図7から明らかなように、下部電極の温度Xが15°Cを越えると寸法変動量が大きくなる傾向が見られる。従つて、下部電極の温度Xとしては15°C以下であることが好ましい。

(第5の実施形態)

ところで、第1～第4の実施形態においてはSO₂/O₂系又はCO₂/O₂系等のようにS成分を有するガスを含むエッティングガスを用いてドライエッティングを行なうため、シリコンウェハ41上にS系又はSO₂系の残留物が存在するので、後工程においてレジストパターン45をマスクとしてポリシリコン膜43に対してエッティングを行なうと、ポリシリコン膜43、レジストパターン45及び有機系反射防止膜44の上に存在するS成分が大気中の水分と反応して残渣となり、ポリシリコン膜43のパターン形状に不良が発生する恐れがある。

そこで、第5の実施形態においては、S成分を有するガスを含むエッティングガスを用いてドライエッティングを行なった後に、S成分を含まないガス例えばN₂ガスを用いてプラズマ処理を施すことにより、シリコンウェハ41上に残存するS成分を除去するものである。

第5の実施形態においても、図2に示した第1のドライエッティング装置を用い、被エッティング膜については図4に示した構成のものとした。

第5の実施形態に係るエッティングのエッティングプロセス条件は〔表13〕に示

す通りであって、〔表14〕は、エッチング後に残存するSの定量分析をイオンクロマトグラフィー法により行なった結果を示している。

【表13】

エッチングプロセス条件

| | (1) SO_2 ガスを使った A R Cエッチング ステップ | (2) N_2 ガスのプラズマ を使ったS成分の 除去ステップ |
|----------------|---|---|
| ガス | SO_2 / O_2 $= 20 / 20$ (sccm) | N_2 $= 100$ (sccm) |
| L E F / R F | 54.24 / 13.56 (MHz) $3 \times 100 / 70$ (W) | 54.24 / 13.56 (MHz) $3 \times 100 / 70$ (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) | 50 (mTorr) |
| 下部電極 の温度 | -10 (°C) | -10 (°C) |
| エッチング 時間の設定 | 60 %オーバー | 15秒 |

【表14】

| ステップの組合せ | イオンクロマトグラフィ法によるSの定量 |
|----------|-----------------------|
| (1)のみ | 200 μ g / 8インチウェハ |
| (1)+(2) | 40 μ g / 8インチウェハ |

【表14】から分かるように、有機系反射防止膜44に対してSO₂ガスを用いてドライエッチングを行なうステップのみの場合には、イオンクロマトグラフィー法によりSの定量分析をした結果は200 μ g / 8インチ基板である。これに対して、有機系反射防止膜44に対してSO₂ガスを用いてドライエッチングを行なった後に、N₂ガスを用いるプラズマ処理を施した場合には、イオンクロマトグラフィー法によりSの定量分析をした結果は40 μ g / 8インチ基板であって、プラズマ処理を施さない場合に比べて、Sの量は大きく減少している。

従って、有機系反射防止膜44に対してSO₂ガスを用いてドライエッチングを行なった後に、N₂ガスを用いるプラズマ処理を施すことにより、シリコンウェハ41上に残留するS成分を大きく減少できることが分かる。

尚、第5の実施形態においては、N₂ガスを用いるプラズマ処理を行なったが、これに代えて、O₂ガス、Arガス又はHeガス等のようにS成分を含まないガスを用いるプラズマ処理を行なっても同様の効果を得ることができる。

(第6の実施形態)

第6の実施形態は、S成分を有するガスを含むエッチングガスを用いてドライエッチングを行なった後に、S成分を含まないガス例えばN₂ガスよりなるプラズマの処理を施す場合において、ポリシリコン膜43等の下地膜の凹凸量や下地膜の種類によって、プラズマ処理の時間、ガス圧力、ガス流量、処理温度及び高周波電力の出力を制御するものである。ドライエッチングを行なう装置について

は、特に問題にならないが、比較のために、図2に示した第1のドライエッチング装置を用い、被エッチング膜については図4に示した構成のものとした。

第6の実施形態に係るSO₂ガスを用いる有機系反射防止膜44に対するエッチングプロセス条件は【表15】に示す通りであり、N₂ガスよりなるプラズマのプラズマ処理は【表16】に示す通りである。

【表15】

エッチングプロセス条件

| | |
|----------------------------------|---|
| SO ₂ / O ₂ | 32 / 8 (sccm) |
| LEP / RF | 54.24 / 13.56 (MHz) 3 × 100 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | 20 (°C) |

【表16】

プラズマ処理条件

| | |
|----------------|---|
| N ₂ | 100 (sccm) |
| LEP / RF | 54.24 / 13.56 (MHz) 3 × 100 / 70 (W) |
| 圧力 | 50 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | 20 (°C) |

図4 (a) に示す有機系反射防止膜44を、図4 (b) に示すようにSO₂ガスを用いて60%相当のドライエッチングをした後、ポリシリコン膜43をN₂ガスよりなるプラズマによりプラズマ処理する。

図8は、N₂ガスよりなるプラズマの処理時間及びポリシリコン膜43のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとポリシリコン膜43上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜43上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数／8インチウェハで示している。

図8から分かるように、ポリシリコン膜43のグレインサイズを0.5μmから0.05μmまで小さくするに伴って、ポリシリコン膜43上のパーティクル数は減少している。これは、グレインサイズが大きいほどグレイン及びグレインの界面の凹凸が大きく、S系の残留物が多く残るためと考えられる。また、N₂ガスよりなるプラズマの処理時間を30秒から90秒に長くすることによって、ポリシリコン膜43上のパーティクル数を減少させることができる。つまり、ポリシリコン膜43のグレインサイズに応じてN₂ガスよりなるプラズマの処理時間を増加することによって、ポリシリコン膜43及びレジストパターン45の上のS系の残留物を低減し、これにより、パーティクル数を減少させることができる。

図9は、プラズマ処理のN₂ガスのガス圧力及びポリシリコン膜の33のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとポリシリコン膜43上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜43上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数／8インチウェハで示している。

図9から分かるように、ポリシリコン膜43のグレインサイズを0.5μmから0.05μmまで小さくするに伴って、ポリシリコン膜43上のパーティクル数は減少している。また、プラズマ処理のN₂ガスの圧力を10mTorrから100mTorrに高くすることによって、ポリシリコン膜43上のパーティクル数は減少させることができる。つまり、ポリシリコン膜43のグレインサイズひいてはポリシリコン膜43表面の凹凸に応じてプラズマ処理のN₂ガスのガス

圧力を高くすることによって、ポリシリコン膜4 3及びレジストパターン4 5の上のS系の残留物を低減し、これにより、パーティクル数を減少させることができる。

図10は、プラズマ処理のN₂ガスのガス流量及びポリシリコン膜4 3のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとポリシリコン膜4 3上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜4 3上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数／8インチウェハで示している。

図10から分かるように、ポリシリコン膜4 3のグレインサイズを0. 5 μmから0. 05 μmまで小さくするに伴って、ポリシリコン膜4 3上のパーティクル数は減少している。また、N₂ガスよりなるプラズマ処理のガス流量を20 sccmから80 sccmまで多くすることによって、ポリシリコン膜4 3上のパーティクル数は減少させることができる。つまり、ポリシリコン膜4 3のグレインサイズひいてはポリシリコン膜4 3表面の凹凸に応じてプラズマ処理のN₂ガスのガス流量を多くすることにより、ポリシリコン膜4 3及びレジストパターン4 5の上のS系の残留物を低減し、これにより、パーティクル数を減少させることができる。

図11は、N₂ガスよりなるプラズマ処理におけるシリコンウェハ4 1の温度及びポリシリコン膜4 3のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとポリシリコン膜4 3上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜4 3上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数／8インチウェハで示している。

図11から分かるように、ポリシリコン膜4 3のグレインサイズを0. 5 μmから0. 05 μmまで小さくするに伴って、ポリシリコン膜4 3上のパーティクル数は減少している。また、N₂ガスよりなるプラズマ処理におけるシリコンウェハ4 1の温度を-10℃から50℃に高くすることによって、ポリシリコン膜4 3上のパーティクル数を減少させることができる。つまり、ポリシリコン膜4 3のグレインサイズひいてはポリシリコン膜4 3表面の凹凸に応じてN₂ガスよりなるプラズマ処理におけるシリコンウェハ4 1の温度を高くすることによって

、ポリシリコン膜43及びレジストパターン45の上のS系の残留物を低減し、これにより、パーティクル数を減少させることができる。

図12は、N₂ガスよりなるプラズマ処理におけるLEPパワー及びポリシリコン膜43のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとポリシリコン膜43上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜43上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数／8インチウェハで示している。

図12から分かるように、ポリシリコン膜43のグレインサイズを0.5μmから0.05μmまで小さくするに伴って、ポリシリコン膜43上のパーティクル数は減少している。また、N₂ガスよりなるプラズマ処理におけるLEPパワーを50Wから150Wまで大きくすることによって、ポリシリコン膜43上のパーティクル数を減少させることができる。つまり、ポリシリコン膜43のグレインサイズひいてはポリシリコン膜43表面の凹凸に応じて、N₂ガスよりなるプラズマ処理におけるLEPパワーを大きくすることにより、ポリシリコン膜43及びレジストパターン45の上のS系の残留物を低減し、これにより、パーティクル数を減少させることができる。

図13は、N₂ガスよりなるプラズマ処理におけるRFパワー及びポリシリコン膜43のグレインサイズを変化させたときの、グレインサイズとポリシリコン膜43上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜43上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数／8インチウェハで示している。

図13から分かるように、ポリシリコン膜43のグレインサイズを0.5μmから0.05μmまで小さくするに伴って、ポリシリコン膜43上のパーティクル数は減少している。また、N₂ガスよりなるプラズマ処理におけるRFパワーを50Wから150Wまで大きくすることによって、ポリシリコン膜43上のパーティクル数を減少させることができる。つまり、ポリシリコン膜43のグレインサイズひいてはポリシリコン膜43表面の凹凸に応じてN₂ガスよりなるプラズマ処理におけるRFパワーを大きくすることにより、ポリシリコン膜43及びレジストパターン45の上のS系の残留物を低減し、これにより、パーティクル

数を減少させることができる。

図14は、下地膜の種類及びN₂ガスよりなるプラズマの処理時間を変化させたときの、処理時間とポリシリコン膜43上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜43上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数／8インチウェハで示している。

図14から分かるように、下地膜の種類が、アモルファスシリコン膜、ポリシリコン膜、WSi膜又はTEOS膜と変わることにより、N₂ガスよりなるプラズマ処理後のパーティクル数は変化している。また、N₂ガスよりなるプラズマ処理時間を0秒から90秒に長くすることによって、下地膜上のパーティクル数を減少させることができる。つまり、下地膜の変化に応じてN₂ガスよりなるプラズマ処理時間を変化させることにより、パーティクルを減少させることができる。

尚、以上においては、下地膜の変化に対応するN₂ガスよりなるプラズマ処理の効果をプラズマ処理時間を例にとって説明したが、プラズマ処理における、ガス圧力、ガス流量、LEPパワー、RFパワー又はシリコンウェハ41の温度等を変化させても、同様の効果が得られることは言うまでもない。

(第7の実施形態)

第7の実施形態は、有機系反射防止膜に対してSO₂系のエッティングガスを用いてドライエッティングを行なった後、シリコンウェハ41を加熱することにより、ポリシリコン膜43、レジストパターン45及び有機系反射防止膜44の上に存在するS成分を有する残留物を気化して除去するものである。

ドライエッティングを行なう装置については、特に問題にならないが、比較のために、図2に示した第1のドライエッティング装置を用い、被エッティング膜については図4に示した構成のものとした。

第7の実施形態に係るSO₂ガスを用いる有機系反射防止膜44に対するエッティングのエッティングプロセス条件は、[表17]に示す通りである。

【表17】

エッチングプロセス条件

| | |
|----------------------------------|---|
| SO ₂ / O ₂ | 32 / 8 (sccm) |
| LEP / RF | 54.24 / 13.56 (MHz) 3 × 100 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | 20 (°C) |

有機系反射防止膜44に対してSO₂ガスを用いてドライエッチングした後、シリコンウェハ41をホットプレート上に設置して1分間加熱する。

図15は、ホットプレートの加熱温度を変化させたときの、加熱温度とポリシリコン膜43上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜43上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数 / 8インチウェハで示している。

図15から分かるように、加熱温度を30°Cから上昇させるに伴って、ポリシリコン膜43上のパーティクル数は減少し、特に加熱温度が70°C以上になるとパーティクル数は大きく減少する。これに対して、加熱温度が120°C以上になると、レジストパターン45の形状が変形するので、加熱温度は70~120°Cの範囲が好ましい。また、加熱温度が100°C以上になると、パーティクル数は10個以下で殆ど変化していないので、加熱温度としては100°C程度が特に好ましい。

図16は、シリコンウェハ41をホットプレートにより100°Cに加熱したときの、加熱時間とポリシリコン膜43上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜43上に照射したときの光学

的な反射によってカウントしており、個数／8インチウェハで示している。

図16から分かるように、加熱時間を0秒から60秒まで増加させるに伴って、ポリシリコン膜43上のパーティクル数は減少しているが、加熱時間が60秒以上になると、パーティクル数は10個以下で殆ど変化しない。

また、図17は、加熱温度とTDS (Thermal Desorption mass Spectroscopy) 法によるSO₂成分の検出強度との関係、つまり加熱温度とS成分の脱離との関係を示している。

図17から分かるように、加熱温度が0℃から300℃までの間では、多少のばらつきはあるが、加熱温度を上げるに伴ってSO₂の放出量が増加している。

以上の結果から、有機系反射防止膜44をSO₂ガスを用いてドライエッチングした後、シリコンウェハ41をホットプレート上で加熱することにより、ポリシリコン膜43及びレジストパターン45上のS系の残留物が気化して除去されるので、パーティクル数を減少することができる。

(第8の実施形態)

第8の実施形態は、有機系反射防止膜に対してSO₂系のエッチングガスを用いてドライエッチングを行なった後、シリコンウェハ41を温水で洗浄することにより、ポリシリコン膜43、レジストパターン45及び有機系反射防止膜44上に存在するS成分を有する残留物を除去するものである。

ドライエッチングを行なう装置については、特に問題にならないが、比較のために、図2に示した第1のドライエッチング装置を用い、被エッチング膜については図4に示した構成のものとした。

第8の実施形態に係るSO₂ガスを用いる有機系反射防止膜44に対するエッチングのエッチングプロセス条件は、[表18]に示す通りである。

【表18】

エッチングプロセス条件

| | |
|----------------------------------|---|
| SO ₂ / O ₂ | 32 / 8 (sccm) |
| LEP / RF | 54.24 / 13.56 (MHz) 3 × 100 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | 20 (°C) |

有機系反射防止膜44に対してSO₂ガスを用いてドライエッチングした後、シリコンウェハ41を水洗槽にて90秒間洗浄する。

図18は、水洗温度を変化させたときの、水洗温度とポリシリコン膜43上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜43上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数／8インチウェハで示している。

図18から分かるように、水洗温度を20°Cから100°Cまで上昇させるに伴って、ポリシリコン膜43上のパーティクル数は減少している。しかしながら、水は100°Cで沸騰するので、90°C以下の水洗温度で洗浄しなければならない。

図19は、シリコンウェハ41を70°Cの水洗槽で洗浄したときの、洗浄時間とポリシリコン膜43上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜43上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数／8インチウェハで示している。

図19から分かるように、洗浄時間を0秒から120秒まで増加させるに伴って、ポリシリコン膜43上のパーティクル数は減少している。しかしながら、洗

浄時間が120秒以上になると、パーティクル数は10個以下で殆ど変化しない。

以上の結果から、有機系反射防止膜44をSO₂ガスを用いてドライエッチングした後、シリコンウェハ41を温水で洗浄することにより、ポリシリコン膜43及びレジストパターン45上のS系の残留物が気化して除去されるので、パーティクル数を減少することができる。

(第9の実施形態)

第9の実施形態は、有機系反射防止膜に対してSO₂系のエッチングガスを用いてドライエッチングを行なった後、シリコンウェハ41上に残存している酸性である硫酸系残留物をアルカリ性溶液であるリソグラフィーの現像液で中和して洗浄することにより、ポリシリコン膜43、レジストパターン45及び有機系反射防止膜44上に存在するS成分を有する残留物を除去するものである。

ドライエッチングを行なう装置については、特に問題にならないが、比較のために、図2に示した第1のドライエッチング装置を用い、被エッチング膜については図4に示した構成のものとした。

第9の実施形態に係るSO₂ガスを用いる有機系反射防止膜44に対するエッチングのエッチングプロセス条件は、【表19】に示す通りである。

【表19】

エッチングプロセス条件

| | |
|----------------------------------|---|
| SO ₂ / O ₂ | 32 / 8 (sccm) |
| LEP / RF | 54.24 / 13.56 (MHz) 3 × 100 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | 20 (°C) |

有機系反射防止膜44に対してSO₂ガスを用いてドライエッチングすると、シリコンウェハ41の上には硫酸系の残留物が残存している。この硫酸系の残留物をアルカリ性の溶液である現像液により中和して除去する。その後、シリコンウェハ41及び有機系反射防止膜44を水で洗浄して、残留する現像液を除去する。現像液は一般的に半導体製造工程のリソグラフィーにて用いられているものを用いた。現像液は、TMH (Tri-Methyl ammonium Hydrooxide) を主成分としており、アルカリ金属を含まないので金属汚染は発生しない。

図20は、硫酸系の残留物を22℃の現像液で中和したときの、中和時間とポリシリコン膜43上のパーティクル数との関係を示している。パーティクル数は、レーザー光をポリシリコン膜43上に照射したときの光学的な反射によってカウントしており、個数/8インチウェハで示している。図20から分かるように、現像時間を0秒から120秒まで増加するに伴って、ポリシリコン膜43上のパーティクル数は減少している。しかしながら、現像時間が120秒以上では、パーティクル数は10個以下で殆ど変化しない。

以上の結果から、有機系反射防止膜44をSO₂ガスを用いてドライエッチングした後、シリコンウェハ41上の酸性の残留物をアルカリ性の現像液で中和し、その後、現像液を水で洗浄することにより、ポリシリコン膜43及びレジストパターン45上のS系の残留物が除去されるので、パーティクル数を減少させることができる。

尚、第5～第9の実施形態においては、有機系反射防止膜44の下地膜としてポリシリコン膜43を用いたが、S成分を有するガスを含むエッチングガスを用いてドライエッチングを行なった後に、残留するS成分を除去する後処理は、下地膜がTEOS等の酸化膜、窒化膜、タンゲステンシリサイド膜、メタル合金膜又は強誘電体膜等の場合でも、同様の効果が得られることは言うまでもない。

また、第1～第9の実施形態においては、図2に示すLEP (Lissajous Electron Plasma) 方式の第1のドライエッチング装置を用いたが、これに代えて、例えば、RIE (Reactive Ion Etching) 、 ECR (Electron Cyclotron Resonance) 、 ICP (Inductive Coupled Plasma) 又はTCP (Transformer Coupled Plasma) 方式等のプラズマ源を有するドライエッチング装置を用いても、同

様の効果が得られることは言うまでもない。

(第10の実施形態)

第10の実施形態は、前記の第2の知見に基づいてなされたものであって、具体的には、シリコン含有の有機系反射防止膜44に対して、ハロゲン系であるCl₂ / O₂系のエッティングガスを用いてドライエッティングを行なうものである。尚、第10の実施形態で使用した有機系反射防止膜の材料（商品名：CD9；アメリカ、ブリューワサイエンス社製）には、分析の結果10 ppm程度のシリコンが混入されていた。

ドライエッティングを行なう装置については、特に問題にならないが、比較のため、図3に示した第2のドライエッティング装置を用い、被エッティング膜については図4に示した構成のものとした。

第10の実施形態に係るエッティングのエッティングプロセス条件は、[表20]に示す通りである。

【表20】

エッティングプロセス条件

| | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Cl ₂ / O ₂ | 20 / 20 (sccm) |
| ICP / RF | 13.56 (MHz) 300 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr). |
| 下部電極の温度 | 10 (°C) |

また、エッティング特性結果は[表21]に示す通りであって、有機系反射防止膜44に多少の寸法変動は存在するが、垂直形状が得られると共に、N₂ / O₂系のガスを用いる従来のエッティングにおいて発生していた異物状残渣は全く発生しなかった。

【表 2 1】

エッチング特性結果

| | |
|--------------|-------------------------------------|
| ARC エッチレート | 200 (Å/min) |
| 均一性 | ± 3.5 (%) |
| 寸法変動 | -0.05 μm (open) -0.02 μm (dense) |
| ポリシリコン膜との選択比 | ∞ |
| 異物状残渣 | なし |

このように、異物状残渣が発生しなかった理由は、シリコン含有の有機系反射防止膜 4 4 中のシリコンが、C₁₂ / O₂ 系のエッチングガスに含まれる C₁ ラジカルによりエッチングされ、未反応のシリコン成分が存在しないためであると考えられる。

(第 1 1 の実施形態)

第 1 1 の実施形態も、前記の第 2 の知見に基づいてなされたものであって、具体的には、シリコン含有の有機系反射防止膜 4 4 に対して、C₁₂ / O₂ ガス系に SO₂ ガスが添加されてなるエッチングガスを用いてドライエッチングを行うものである。尚、第 1 1 の実施形態においても、第 1 0 の実施形態と同様、有機系反射防止膜の材料（商品名：CD 9；アメリカ、ブリューワサイエンス社製）を用いた。また、第 1 0 の実施形態と同様、図 3 に示した第 2 のドライエッチング装置を用い、被エッチング膜については図 4 に示した構成のものとした。

第 1 1 の実施形態に係るエッチングのエッチングプロセス条件は、【表 2 2】に示す通りである。また、エッチング特性結果は【表 2 3】に示す通りであって

、垂直形状が得られると共に寸法変動も小さかった。また、第10の実施形態と同様、異物状残渣は全く発生しなかった。

【表22】

エッティングプロセス条件

| | |
|--|-----------------------------|
| C ₁₂ / SO ₂ / O ₂ | 10 / 10 / 20 (sccm) |
| ICP / RF | 13.56 (MHz) 300 / 70 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | 10 (°C) |

【表23】

エッティング特性結果

| | |
|--------------|------------------------------------|
| ARCエッチレート | 1500 (Å/min) |
| 均一性 | ±4.0 (%) |
| 寸法変動 | 0.00 μm (open) -0.01 μm (dense) |
| ポリシリコン膜との選択比 | ∞ |
| 異物状残渣 | なし |

第10の実施形態においては、[表21]に示すように、エッチング後の有機系反射防止膜44の寸法がレジストパターン45の寸法に比べて若干小さくなる多少の寸法変動が存在したが、第11の実施形態においては寸法変動は小さかつた。エッチング後の有機系反射防止膜44の寸法がレジストパターン45の寸法よりも小さくなると、レジストパターン45及び有機系反射防止膜44をマスクとしてポリシリコン膜43に対してエッチングを行なうと、得られるポリシリコン膜43のパターン寸法が変動してしまうという問題が発生するが、第11の実施形態によると、得られるポリシリコン膜43のパターン寸法は変動しない。

第11の実施形態において、異物状残渣物が発生しなかった理由は、シリコン含有の有機系反射防止膜44中のシリコンが、 $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{SO}_2$ 系のエッチングガスに含まれる Cl ラジカルによりエッチングされ、未反応のシリコン成分が存在しないためであると考えられる。

また、有機系反射防止膜44の寸法変動が小さくなる理由は、レジストパターン45及び有機系反射防止膜44の主成分であるCとエッチャントであるSとが CS_2 という形でガス化し難くなり、C-S結合を持ったポリマー状の側壁保護膜がレジストパターン45や有機系反射防止膜44の側壁に付着し易くなるので、有機系反射防止膜44の寸法の細りが抑制されるためであると考えられる。

(第12の実施形態)

第12の実施形態は、シリコン含有の有機系反射防止膜に対して、 $\text{Cl}_2/\text{SO}_2/\text{O}_2$ ガスよりなるエッチングガスを用いてドライエッチングステップを行なった後、S成分を含まない不活性ガスである N_2 ガスを用いてプラズマ処理を行なうものである。

尚、第12の実施形態においても、第10の実施形態と同様、有機系反射防止膜の材料（商品名：CD9；アメリカ、ブリューワサイエンス社製）を用いた。

また、第10の実施形態と同様、図3に示した第2のドライエッチング装置を用い、被エッチング膜については図4に示した構成のものとした。

第12の実施形態に係るエッチングプロセス条件及びプラズマ処理条件は、[表24]に示す通りであって、イオンクロマトグラフィー法によりSの定量分析を行なった結果は、[表25]に示す通りである。

【表24】

エッチングプロセス条件

| | (1) SO_2 ガスを使った ARCエッチング ステップ | (2) N_2 ガスを使った S成分の除去 ステップ |
|-----------|--|---|
| ガス | $\text{Cl}_2 / \text{SO}_2 / \text{O}_2$ = 10 / 10 / 20 (sccm) | N_2 = 100 (sccm) |
| ICP / RF | 13.56 (MHz) 300 / 70 (W) | 13.56 (MHz) 100 / 0 (W) |
| 圧力 | 5 (mTorr) | 100 (mTorr) |
| 下部電極の温度 | 10 (°C) | 10 (°C) |
| エッチング時間設定 | 60 %オーバー | 90秒 |

【表25】

| ステップの組合せ | イオンクロマトグラフィ法によるSの定量 |
|-----------|------------------------------------|
| (1)のみ | 160 $\mu\text{g} / 8\text{インチウェハ}$ |
| (1) + (2) | 30 $\mu\text{g} / 8\text{インチウェハ}$ |

[表25]に示すように、(1)のステップのみを行なった場合、すなわち、シリコン含有の有機系反射防止膜44に対してCl₂/SO₂/O₂ガスよりなるエッティングガスを用いるドライエッティングのみを行なった場合には、イオンクロマトグラフィー法によるSの定量分析の結果は、160 μg/8インチウェハであった。これに対して、(1)及び(2)のステップを行なった場合、すなわち、シリコン含有の有機系反射防止膜44に対してCl₂/SO₂/O₂ガスよりなるエッティングガスを用いるドライエッティングを行なった後に、被エッティング材であるシリコンウェハ41が載置されている下部電極としての試料台23にバイアス電圧を印加することなく、N₂ガスのプラズマ処理を施した場合には、イオンクロマトグラフィー法によるSの定量分析の結果は、30 μg/8インチウェハであった。(1)及び(2)のステップを行なった場合には、(1)のステップのみを行なった場合に比べて、Sの量は大きく減少している。

第12の実施形態においては、エッティングガスにS成分が含まれているので、前述したように、有機系反射防止膜44に対するドライエッティングの後にシリコンウェハ41の上にS成分が残存し、残存するS成分が空気中の水分と反応して残渣が発生する恐れがある。

ところが、第12の実施形態のように、シリコン含有の有機系反射防止膜44に対してCl₂/SO₂/O₂ガスを用いてドライエッティングを行なった後に、シリコンウェハ41が載置されている試料台23にバイアス電圧を印加することなく、N₂ガスのプラズマ処理を施すと、シリコンウェハ41に残留するS成分が大きく減少するので、残渣を低減する効果は極めて大きい。

シリコンウェハ41が載置されている試料台23にバイアス電圧を印加した状態でN₂ガスのプラズマ処理を施す場合には、残留するS成分を除去する効果はあるが、図22に示すように、レジストパターン45の上部がパターン崩れを起こしてしまう恐れがある。これは、レジストパターン45の上部にN⁺イオン成分が過多に存在し、該N⁺イオン成分がレジストパターン45の上部をスパッタリングするためであると考えられる。

これに対して、試料台23にバイアス電圧を印加することなくN₂ガスのプラズマ処理を施すと、レジストパターン45の上部に存在するN⁺イオン成分が多

くないため、 N^+ イオン成分がレジストパターン45の上部をスパッタリングする事態を防止でき、これにより、レジストパターン45の上部のパターン崩れを防止できる。

尚、第12の実施形態においては、試料台23にバイアス電圧を印加することなく N_2 ガスのプラズマ処理を施したが、これに代えて、アノードカップル方式のプラズマ処理を行なってもよい。

また、第12の実施形態においては、プラズマ処理のガスとして、 N_2 ガスを用いたが、これに代えて、 O_2 ガス、Arガス又はHeガス等を用いても同様の効果が得られる。

ところで、第12の実施形態は、ドライエッチングステップがS成分を含むエッチングガスを用いて行なわれるため、S成分を含まない N_2 ガスよりなるプラズマを用いてプラズマ処理を行なうものであるから、第12の実施形態におけるプラズマ処理の条件、特に試料台23にバイアス電圧を印加することなくプラズマ処理を行なったり、アノードカップル方式によりプラズマ処理を行なったりする条件は、第5の実施形態又は第6の実施形態におけるプラズマ処理にも適用することができる。

また、第10の実施形態においては Cl_2/O_2 系のエッチングガスを用い、第11及び第12の実施形態においては $Cl_2/SO_2/O_2$ 系のエッチングガスを用いたが、これらに代えて、 HBr/O_2 系のガス、 $HBr/SO_2/O_2$ 系のガス、 $CF_4/HBr/O_2$ 系のガス、又は $CF_4/CHF_3/Ar/O_2$ 系のエッチングガスを用いても、同様の効果が得られる。

また、第10～第12の実施形態においては、図3に示すICP (Inductively Coupled Plasma) 方式の第2のドライエッチング装置を用いたが、これに代えて、例えばRIE (Reactive Ion Etching)、ECR (Electron Cyclotron Resonance)、TCP (Transformer Coupled Plasma) 又は、LEP (Lissajous Electron Plasma) 方式等のプラズマ源を有するドライエッチング装置を用いても、同様の効果が得られることは言うまでもない。

請求の範囲

1. 基板上に形成された下地膜の上に有機系反射防止膜を堆積する第1の工程と、前記有機系反射防止膜の上にレジストパターンを形成する第2の工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なって前記有機系反射防止膜よりなる反射防止膜パターンを形成する第3の工程とを備えたパターン形成方法において、
前記第3の工程は、S成分を有するガスを含むエッティングガスを用いてドライエッティングを行なって前記反射防止膜パターンを形成する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。
2. 前記第3の工程におけるエッティングガスは、SO₂ / O₂ 系のガスであることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。
3. 前記SO₂ / O₂ 系のガスにおけるSO₂ に対するO₂ の混合割合は2分の1以上であることを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。
4. 前記第3の工程は、前記基板を15°C以下の温度に保持した状態でドライエッティングを行なって前記反射防止膜パターンを形成する工程を含むことを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。
5. 前記第3の工程におけるエッティングガスは、硫化カルボニル(COS)を含むガスであることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。
6. 基板上に形成された下地膜の上に有機系反射防止膜を堆積する第1の工程と、前記有機系反射防止膜の上にレジストパターンを形成する第2の工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なって前記有機系反射防止膜よりなる反射防止膜パターンを形成する第3の工程とを備えたパターン形成方法において、
前記第3の工程は、S成分を有するガスを含むエッティングガスを用いてドライエッティングを行なって前記反射防止膜パターンを形成するパターン形成工程と、前記基板上に残留するS成分を除去するS成分除去工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。
7. 前記S成分除去工程は、S成分を含まないガスよりなるプラズマを用いてP

ラズマ処理することにより S 成分を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のパターン形成方法。

8. 前記プラズマ処理は、アノードカップル方式又は前記基板が載置されている電極にバイアス電圧を印加しない方式により行なわれることを特徴とする請求項 7 に記載のパターン形成方法。

9. 前記プラズマ処理は、前記下地膜の表面の凹凸の大きさ又は前記下地膜の種類に応じて、ガス圧力、ガス流量、温度、高周波出力及び処理時間のうちの少なくとも 1 つよりなるプラズマ処理条件を設定する工程を含むことを特徴とする請求項 7 に記載のパターン形成方法。

10. 前記 S 成分除去工程は、前記基板を加熱することにより S 成分を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のパターン形成方法。

11. 前記 S 成分除去工程は、前記基板を洗浄することにより S 成分を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のパターン形成方法。

12. 前記 S 成分除去工程は、前記基板上の酸性の堆積物をアルカリ系の溶液で中和した後、前記基板を洗浄することにより、S 成分を除去する工程を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のパターン形成方法。

13. 基板上に形成された下地膜の上有機系反射防止膜を堆積する第 1 の工程と、前記有機系反射防止膜の上にレジストパターンを形成する第 2 の工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なって前記有機系反射防止膜よりなる反射防止膜パターンを形成する第 3 の工程とを備えたパターン形成方法において、

前記第 3 の工程は、前記有機系反射防止膜中にシリコンが含有されているときに、前記有機系反射防止膜に対してハロゲン系のガス及びフロロカーボン系のガスのうちの少なくとも 1 つのガスを含むエッティングガスを用いてドライエッティングを行なって前記反射防止膜パターンを形成する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

補正書の請求の範囲

[1998年4月27日 (27. 04. 98) 国際事務局受理: 出願当初の請求の範囲1及び6は補正された; 新しい請求の範囲1-4が加えられた; 他の請求の範囲は変更なし。 (2頁)]

1. 基板上に形成された下地膜の上に有機系反射防止膜を堆積する第1の工程と、前記有機系反射防止膜の上にレジストパターンを形成する第2の工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なって前記有機系反射防止膜よりなる反射防止膜パターンを形成する第3の工程とを備えたパターン形成方法において、

前記第3の工程は、S成分を有するガスを含むエッティングガスを用いて、前記下地膜に対してエッティングを行なうことなく前記有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なって前記反射防止膜パターンを形成する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

2. 前記第3の工程におけるエッティングガスは、SO₂ / O₂ 系のガスであることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

3. 前記SO₂ / O₂ 系のガスにおけるSO₂ に対するO₂ の混合割合は2分の1以上であることを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

4. 前記第3の工程は、前記基板を15°C以下の温度に保持した状態でドライエッティングを行なって前記反射防止膜パターンを形成する工程を含むことを特徴とする請求項2に記載のパターン形成方法。

5. 前記第3の工程におけるエッティングガスは、硫化カルボニル (COS) を含むガスであることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

6. 基板上に形成された下地膜の上に有機系反射防止膜を堆積する第1の工程と、前記有機系反射防止膜の上にレジストパターンを形成する第2の工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なって前記有機系反射防止膜よりなる反射防止膜パターンを形成する第3の工程とを備えたパターン形成方法において、

前記第3の工程は、S成分を有するガスを含むエッティングガスを用いて、前記下地膜に対してエッティングを行なうことなく前記有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なって前記反射防止膜パターンを形成するパターン形成工程と、前記基板上に残留するS成分を除去するS成分除去工程とを含むこと

を特徴とするパターン形成方法。

7. 前記S成分除去工程は、S成分を含まないガスよりなるプラズマを用いてプラズマ処理することによりS成分を除去する工程を含むことを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。
8. 前記プラズマ処理は、アノードカップル方式又は前記基板が載置されている電極にバイアス電圧を印加しない方式により行なわれることを特徴とする請求項7に記載のパターン形成方法。
9. 前記プラズマ処理は、前記下地膜の表面の凹凸の大きさ又は前記下地膜の種類に応じて、ガス圧力、ガス流量、温度、高周波出力及び処理時間のうちの少なくとも1つよりなるプラズマ処理条件を設定する工程を含むことを特徴とする請求項7に記載のパターン形成方法。
10. 前記S成分除去工程は、前記基板を加熱することによりS成分を除去する工程を含むことを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。
11. 前記S成分除去工程は、前記基板を洗浄することによりS成分を除去する工程を含むことを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。
12. 前記S成分除去工程は、前記基板上の酸性の堆積物をアルカリ系の溶液で中和した後、前記基板を洗浄することにより、S成分を除去する工程を含むことを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。
13. 基板上に形成された下地膜の上有機系反射防止膜を堆積する第1の工程と、前記有機系反射防止膜の上にレジストパターンを形成する第2の工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記有機系反射防止膜に対してドライエッチングを行なって前記有機系反射防止膜よりなる反射防止膜パターンを形成する第3の工程とを備えたパターン形成方法において、
前記第3の工程は、前記有機系反射防止膜中にシリコンが含有されているときに、前記有機系反射防止膜に対してS成分、C1成分及びO成分を含むエッチングガスを用いてドライエッチングを行なって前記反射防止膜パターンを形成する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。
14. 前記第3の工程におけるエッチングガスは、S成分及びO成分のみを含んでいることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

条約 1 9 案 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 1 項及び第 6 項は、第 3 の工程が、下地膜に対してエッティングを行なうことなく有機系反射防止膜に対してドライエッティングを行なって、有機系反射防止膜よりなる反射防止膜パターンを形成する工程を含むことを明確にした。

請求の範囲第 1 項及び第 6 項の発明は、有機系反射防止膜よりなるパターンを形成する方法であって、反射防止膜をドライエッティングするガスとして S 成分を含むガスを用いている。これにより、①反射防止膜の寸法変動がなく、下地膜との選択性が得られ、下地膜の表面荒れも発生しないという効果と、②異物状の残渣を発生させないという効果とが得られる。

また、請求の範囲第 6 項の発明によると、基板上に発生する S 成分を除去することができる。

J P 0 8 - 1 1 1 4 0 1 号 A には、高融点金属の上に A 1 系金属層が積層されてなる配線を異方性エッティングする際に、A 1 系金属層に対するエッティングには B r 系ガスを用い、高融点金属に対するエッティングには C 1 系及び O 系のガスを用いる方法が示されている。

J P 0 7 - 2 6 3 4 2 5 A には、高融点金属の上に A 1 系金属層が積層されてなる配線を異方性エッティングする際に、A 1 系金属層に対するエッティングには塩化イオウ系ガスを用い、高融点金属に対するエッティングにはフッ化イオウ系のガスを用いる方法が示されている。

J P 0 9 - 1 3 4 8 6 2 A には、レジストパターンの形成方法に関する発明であり、反射防止膜全体をシリル化し、反射防止膜の上に形成したレジスト膜をパターニングする方法である。反射防止膜に対するエッティングガスとしては C F 4 を用いている。

Fig. 1 (a)

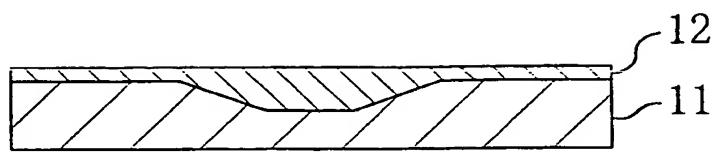


Fig. 1 (b)

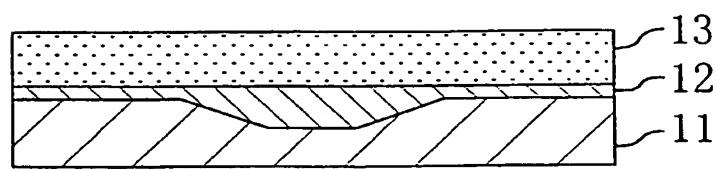


Fig. 1 (c)

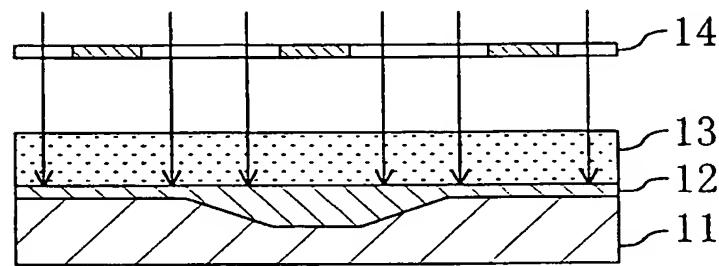


Fig. 1 (d)

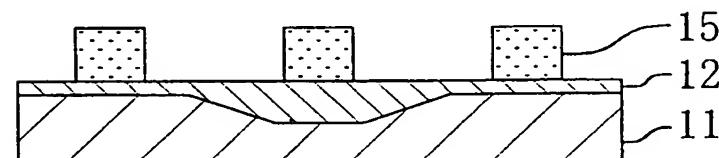


Fig. 1 (e)

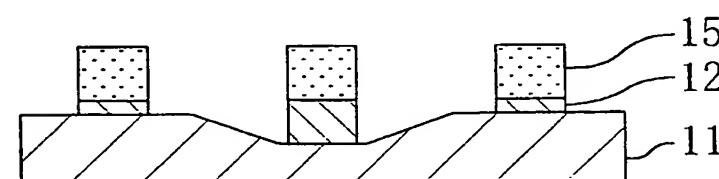


Fig. 2

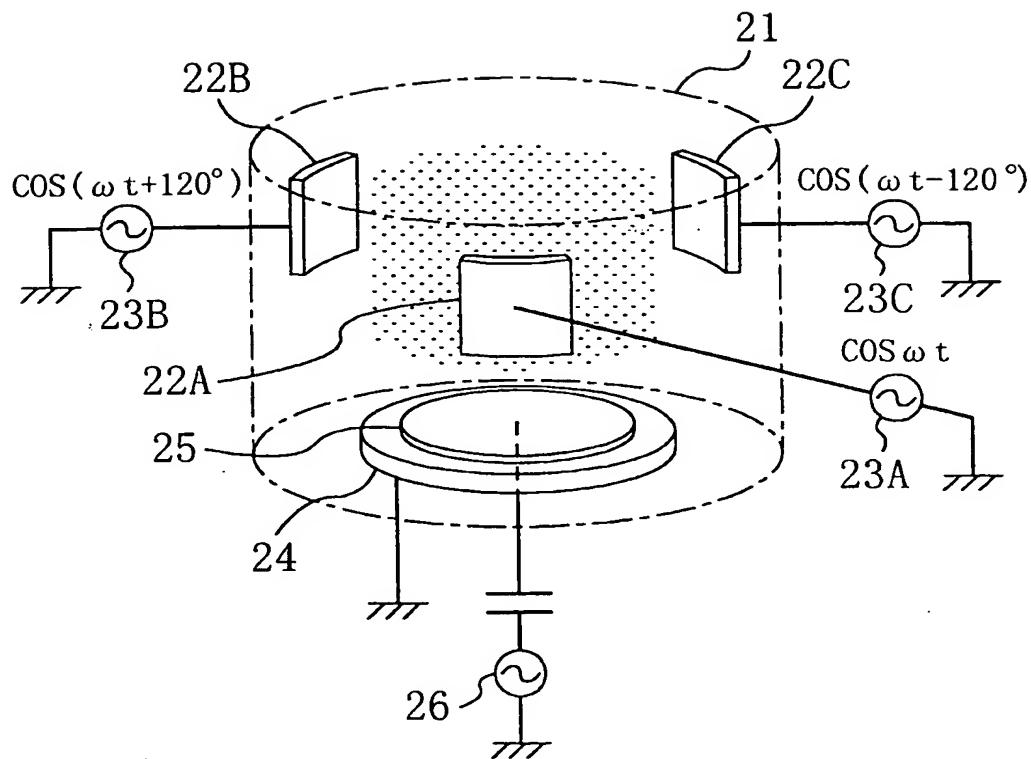


Fig. 3

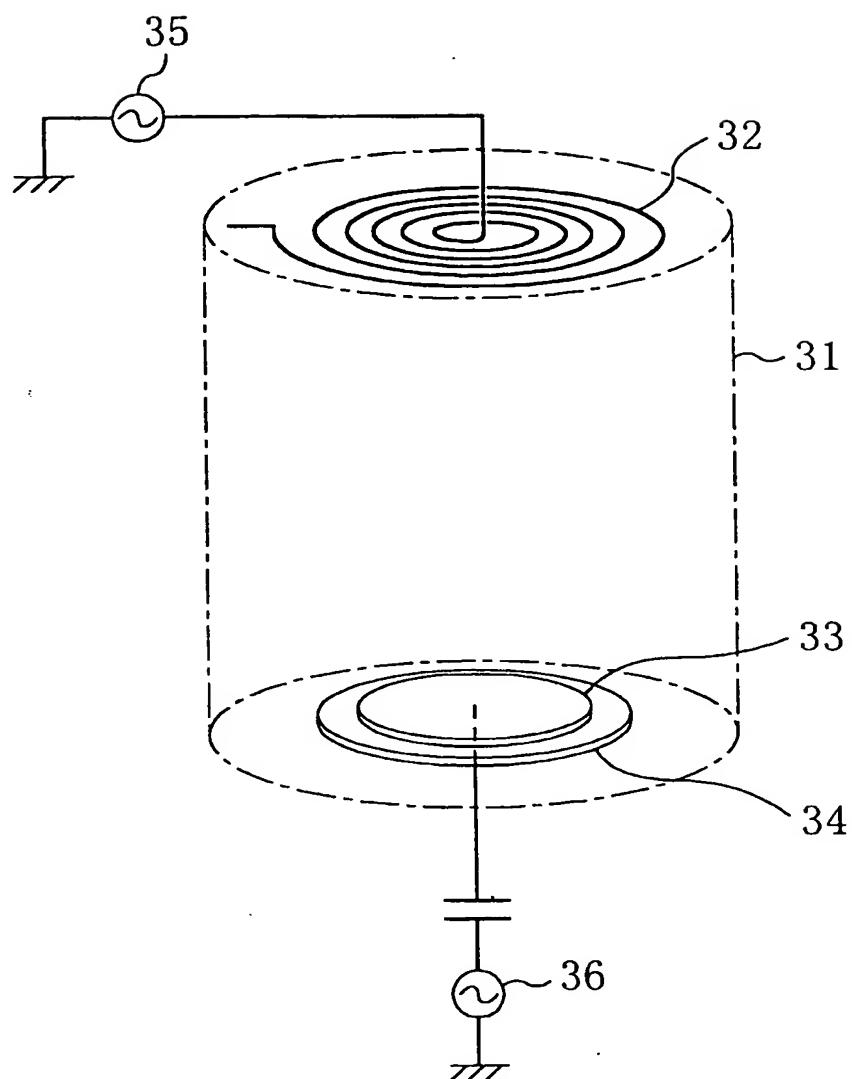


Fig. 4(a)

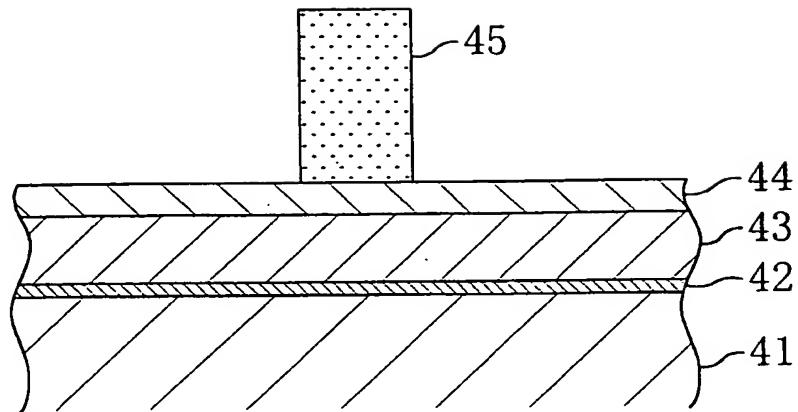


Fig. 4(b)

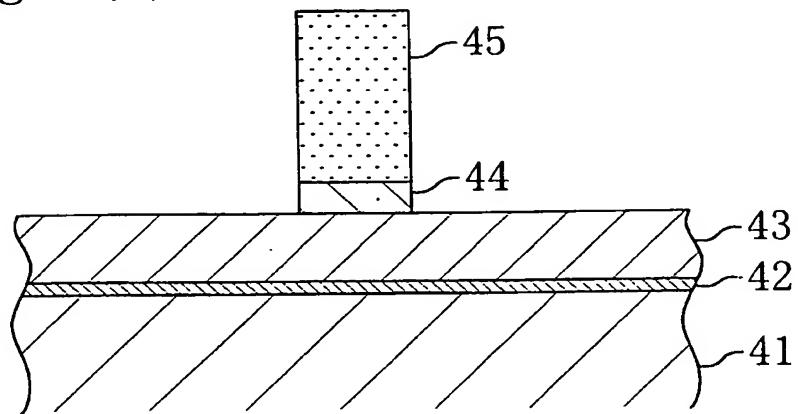


Fig. 5

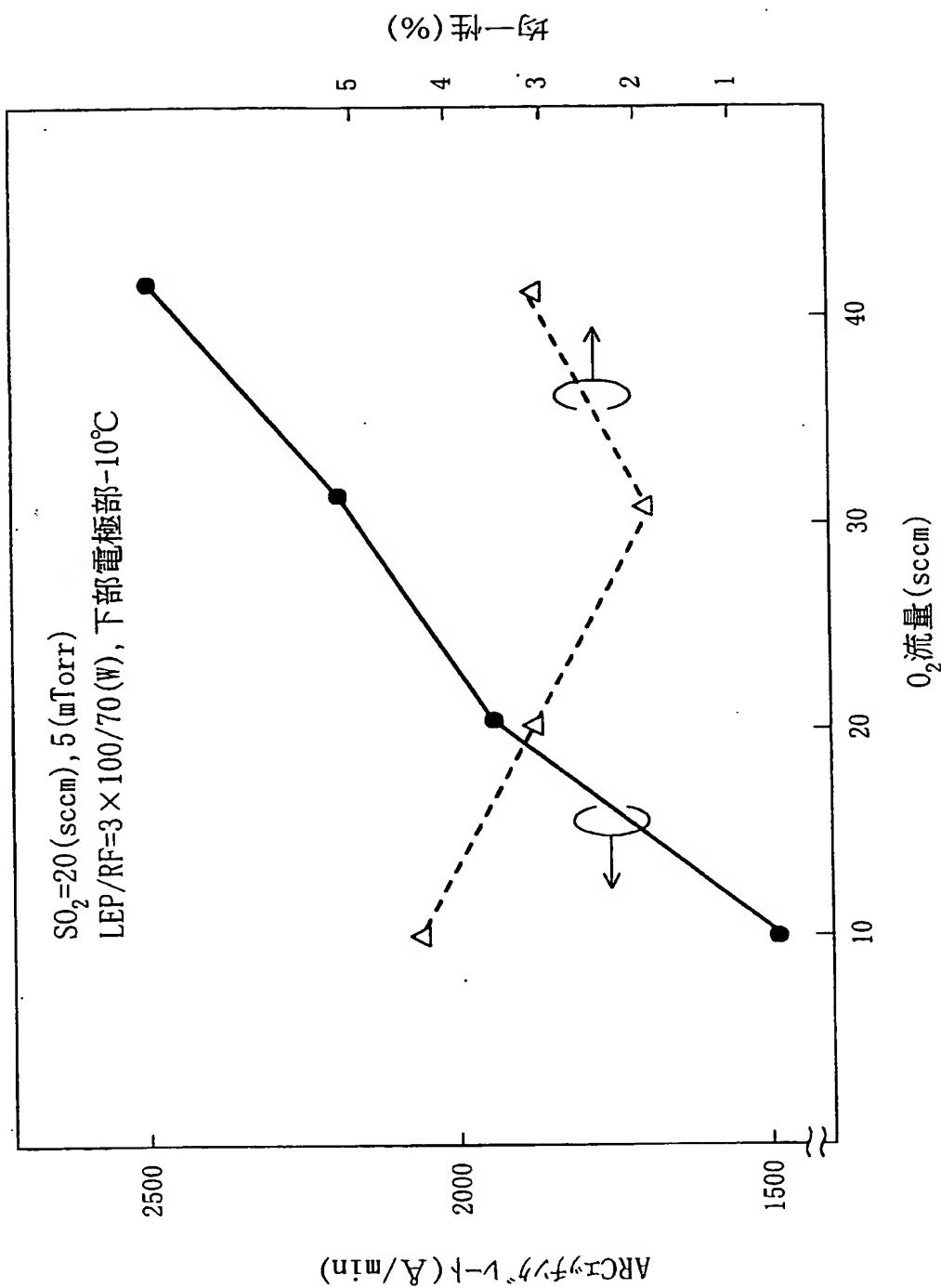


Fig. 6

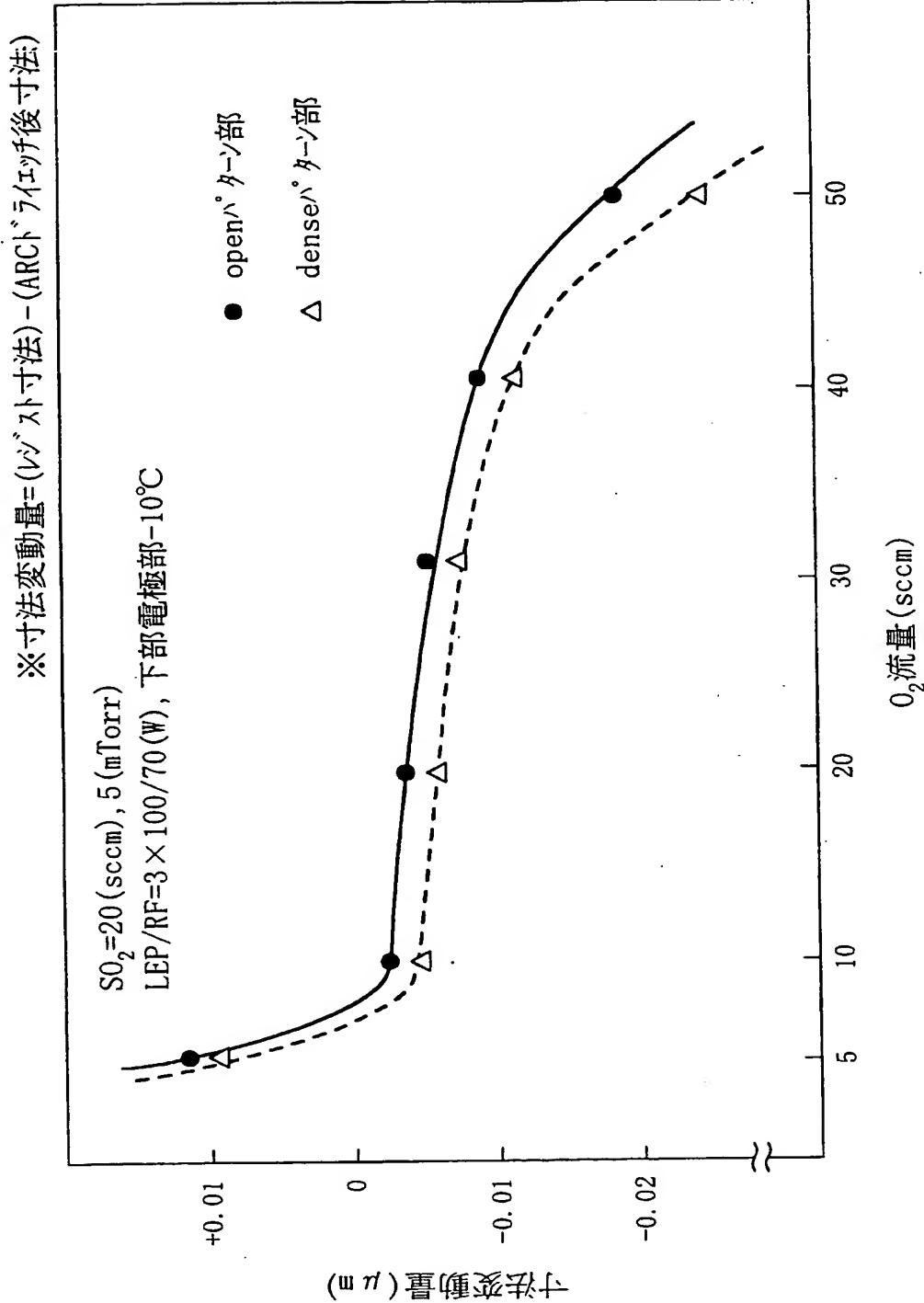


Fig. 7

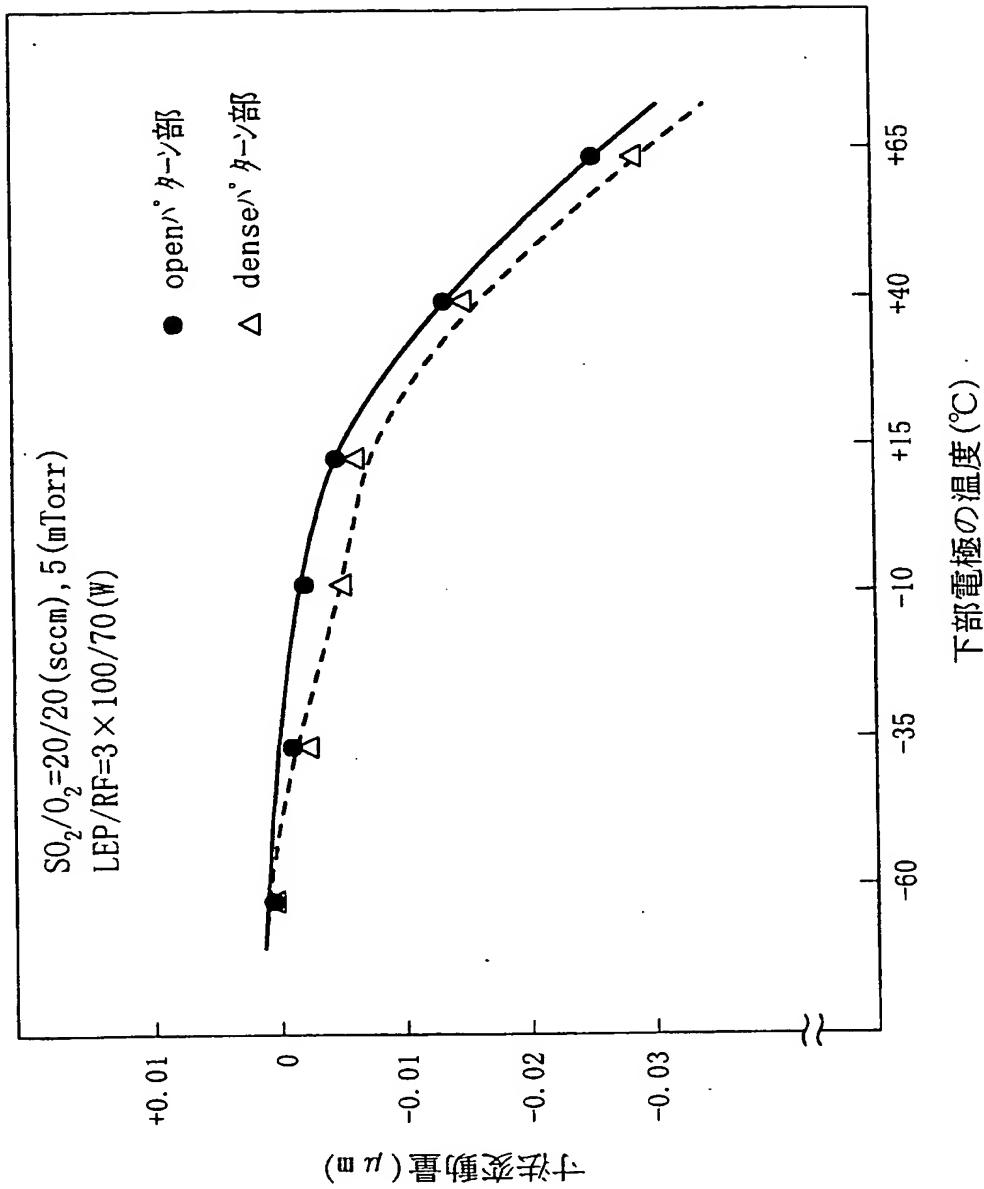


Fig. 8

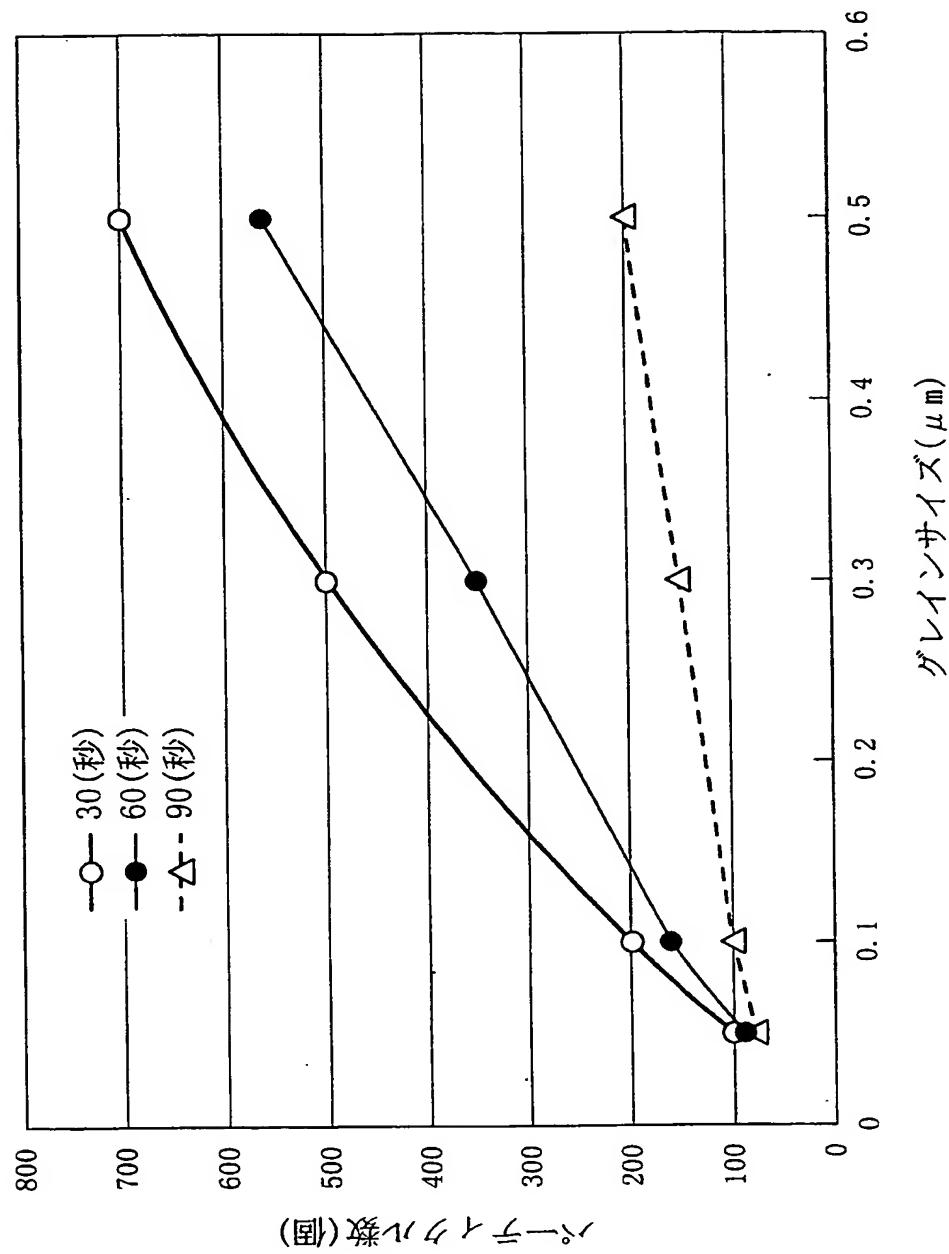


Fig. 9

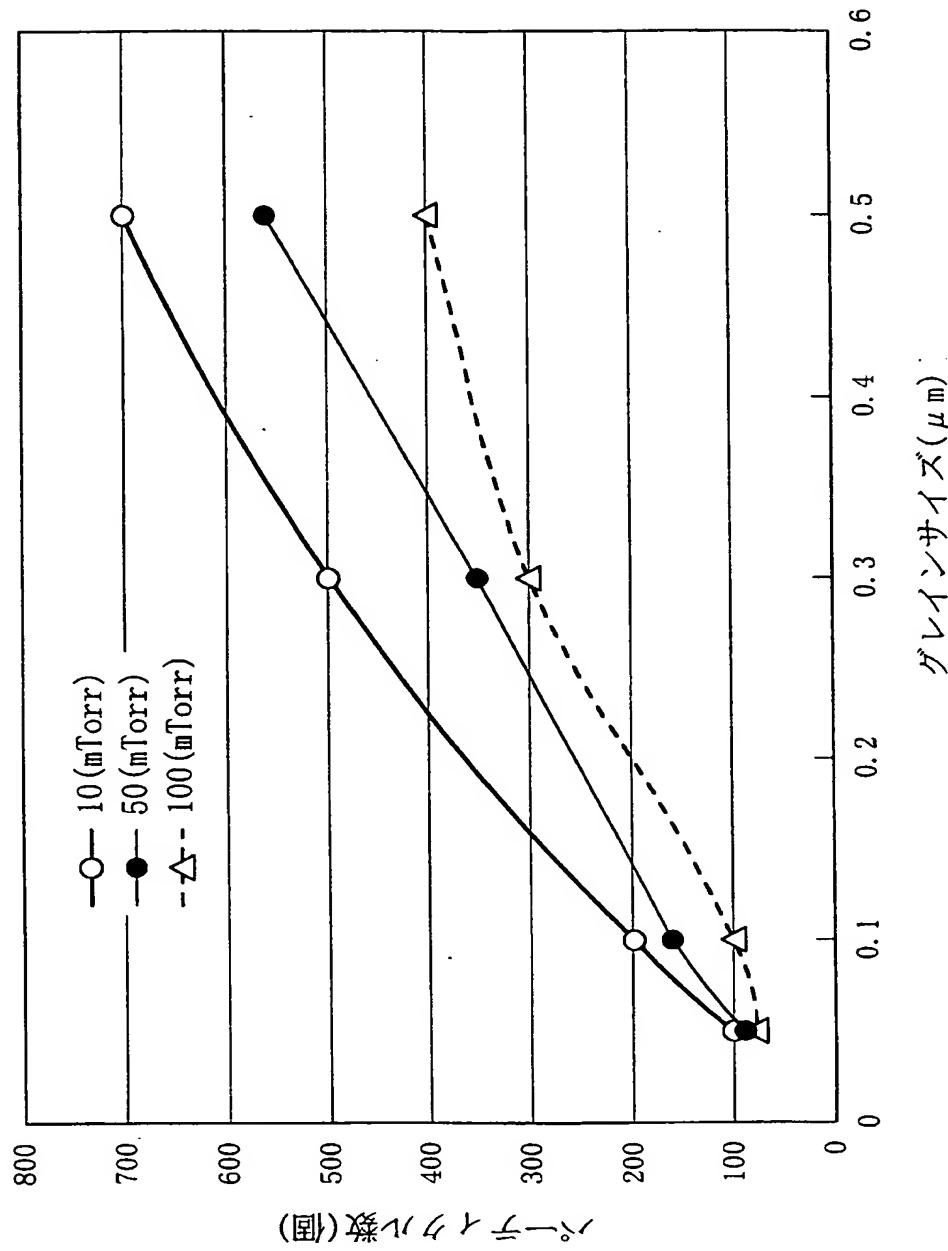


Fig. 10

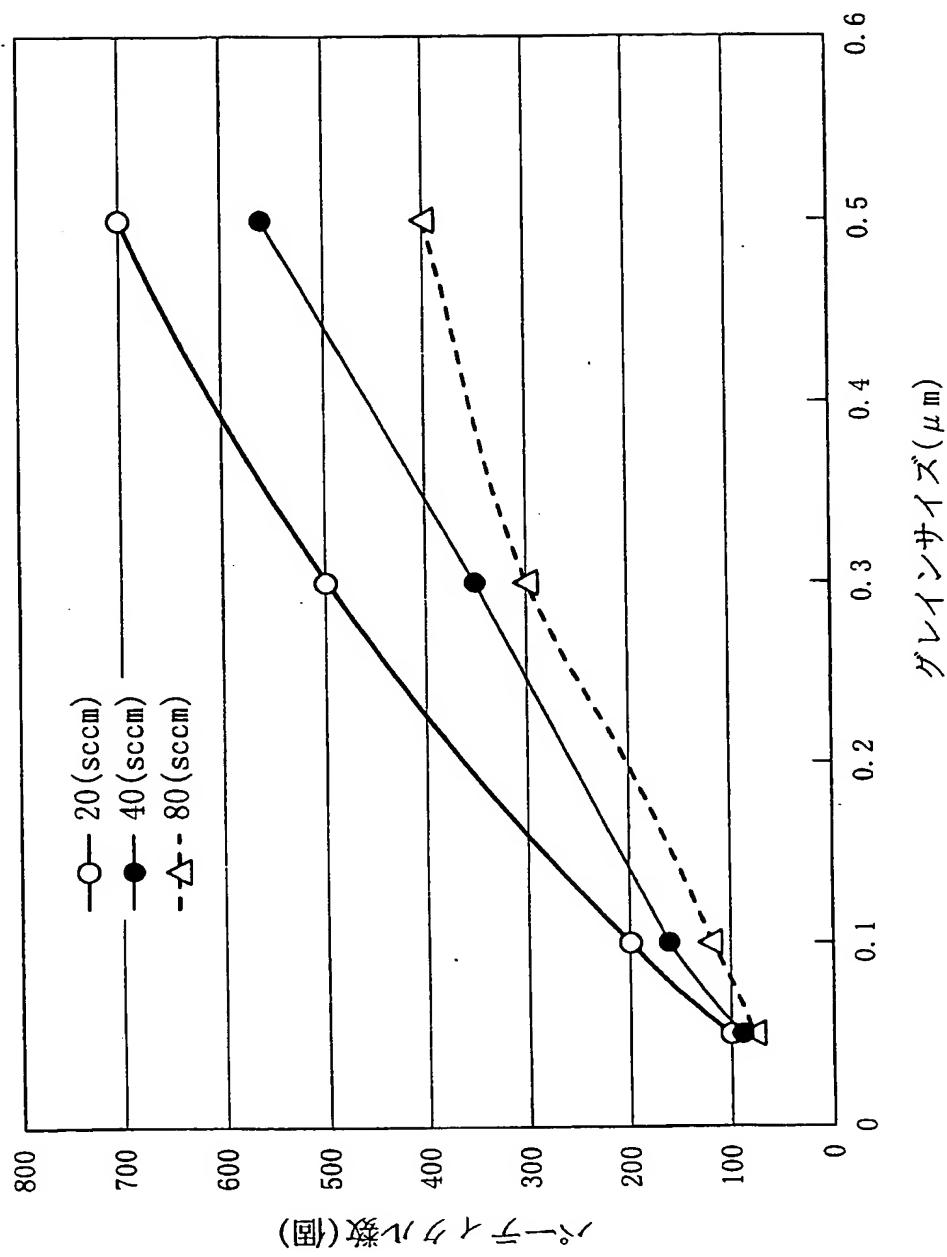


Fig. 11

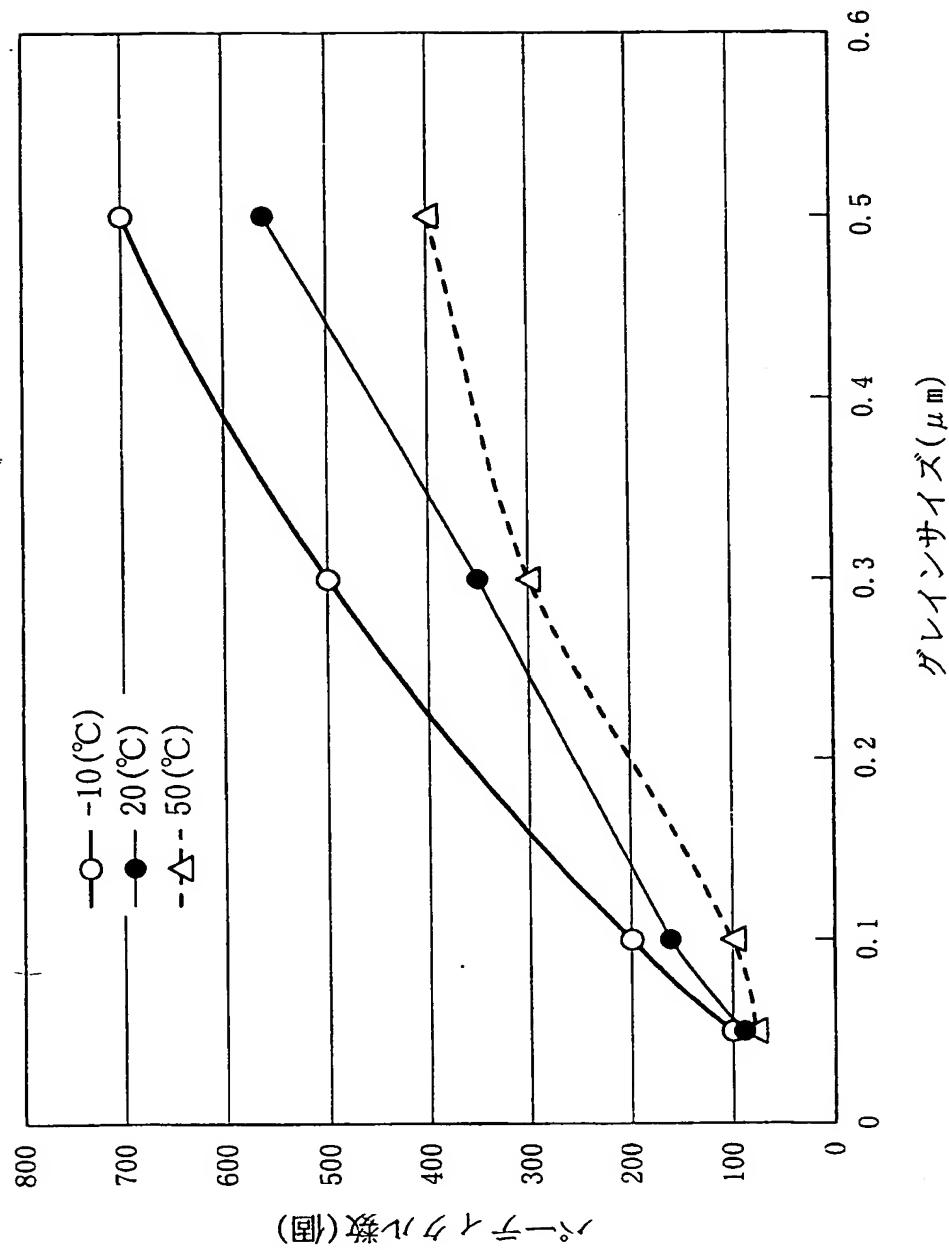


Fig. 12

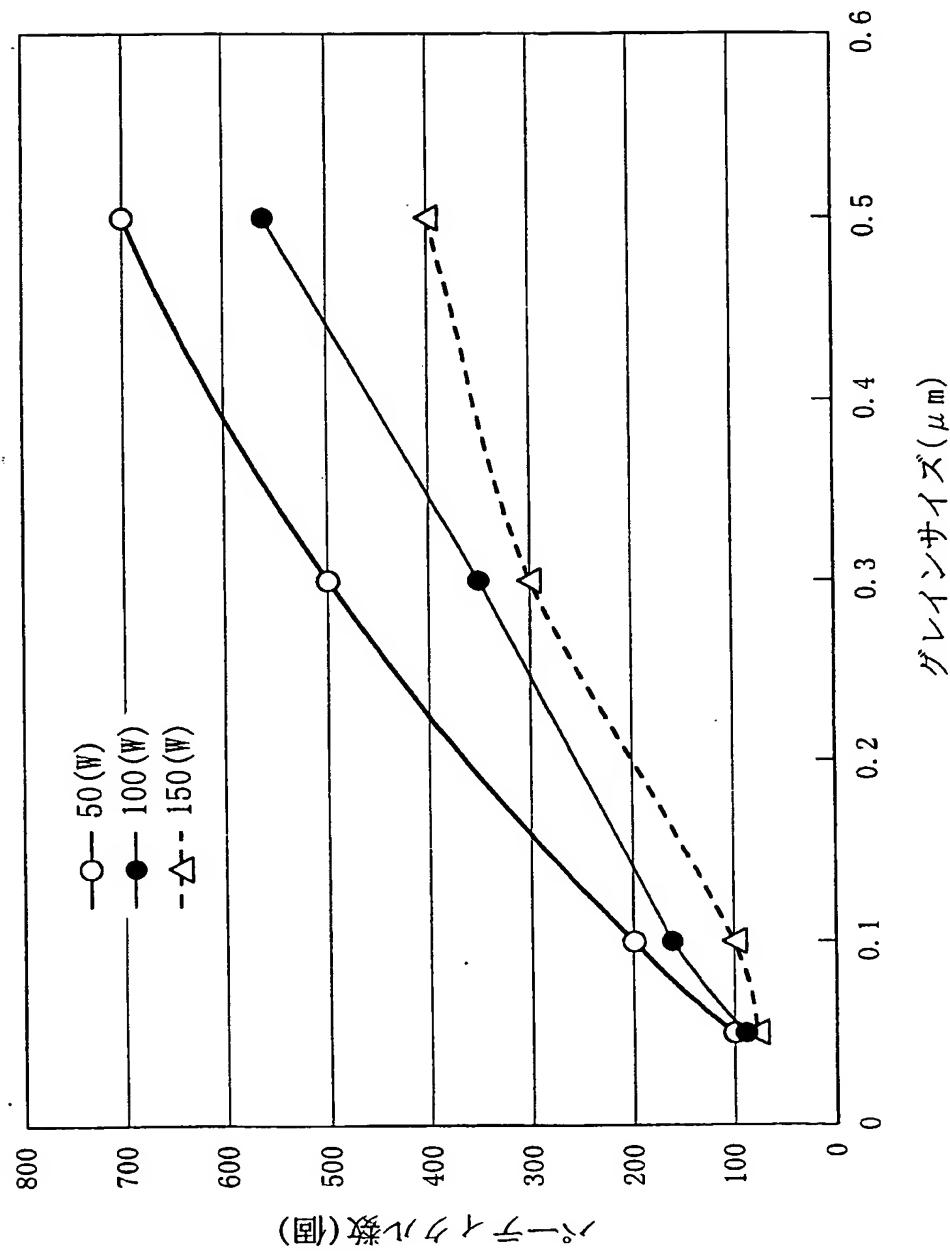


Fig. 13

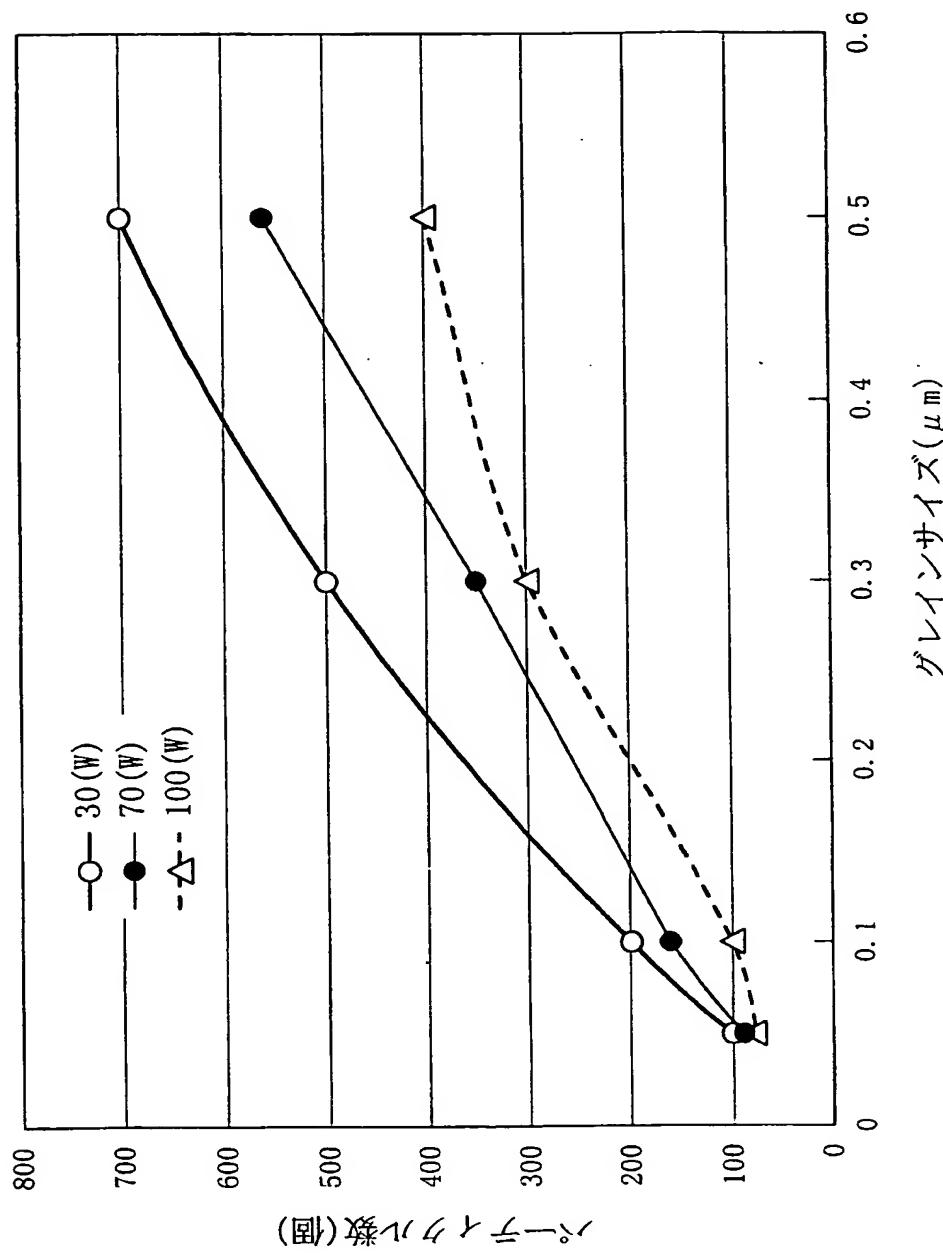


Fig. 14

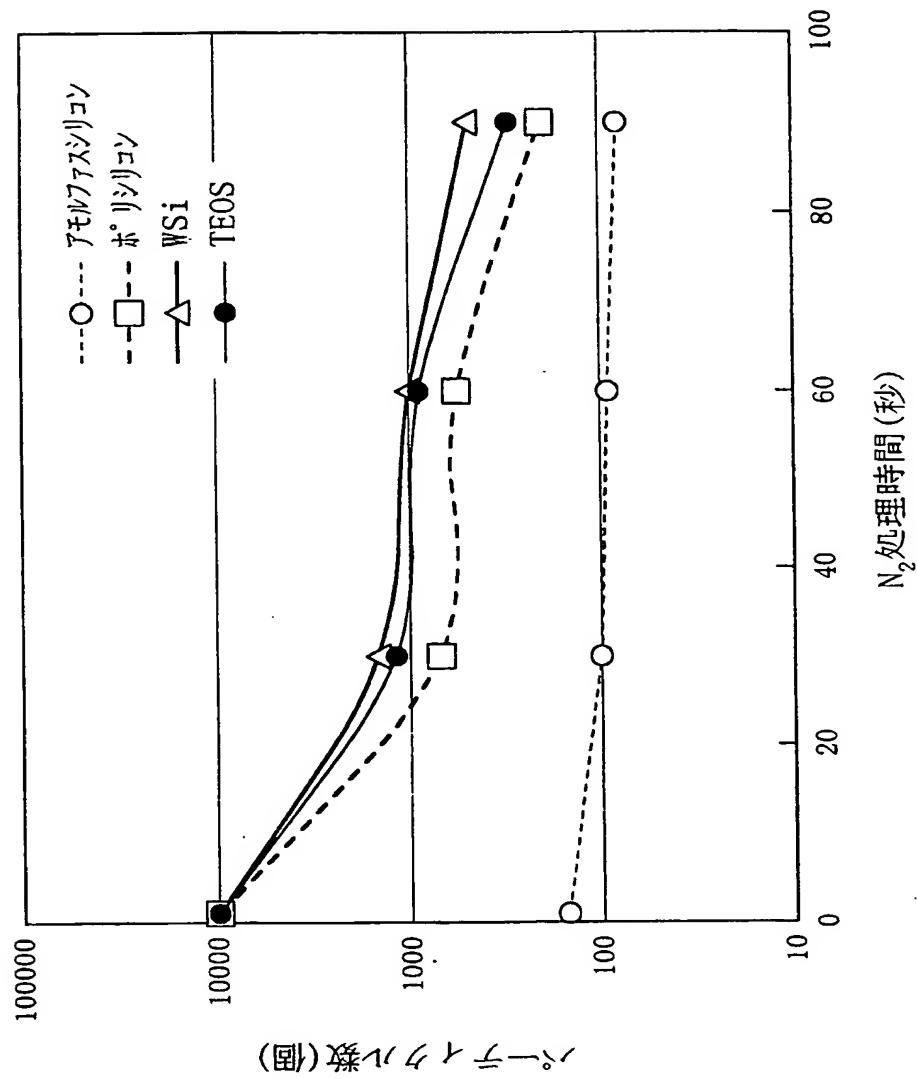
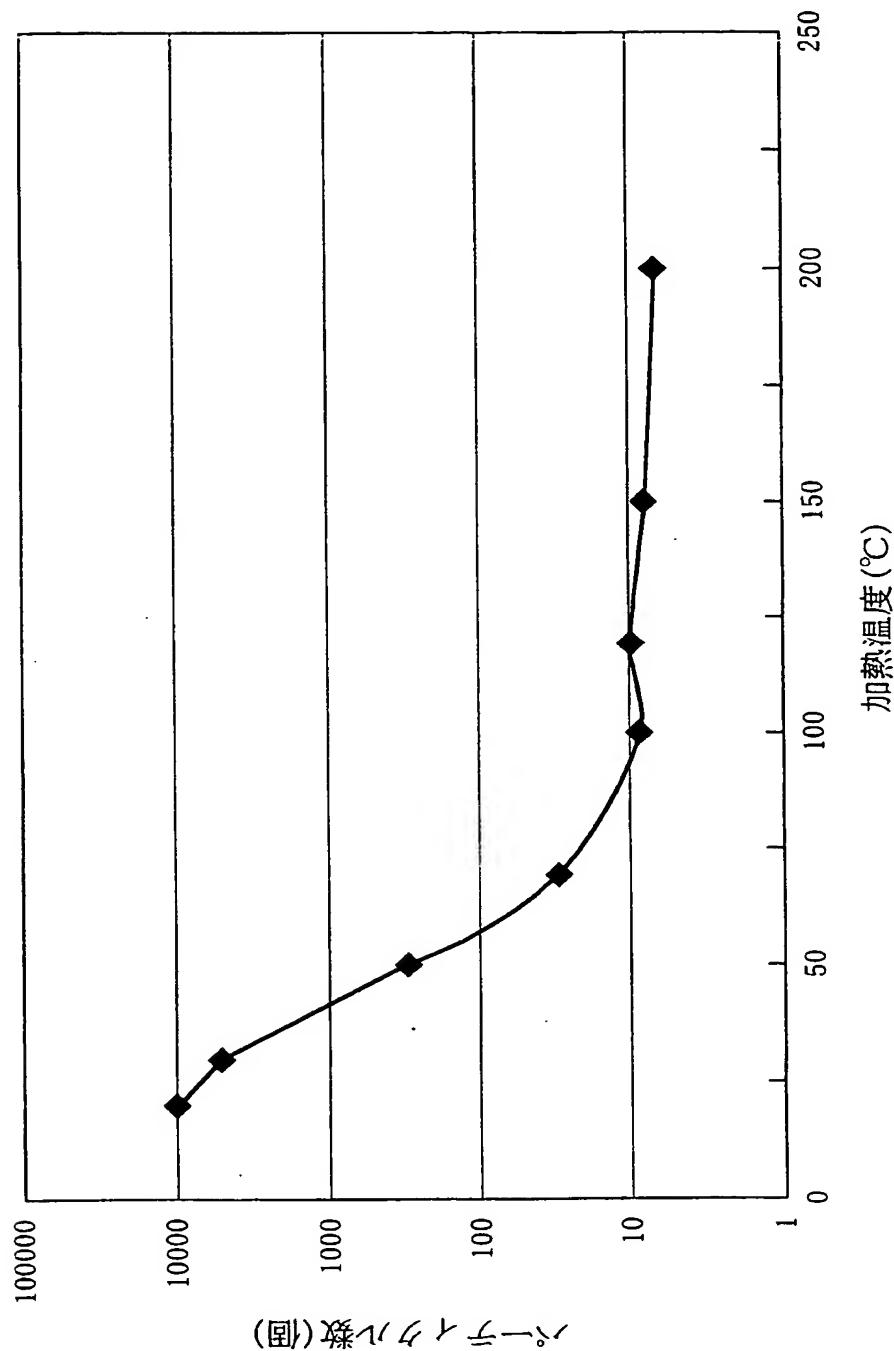


Fig. 15



(Y-axis label)

Fig. 16

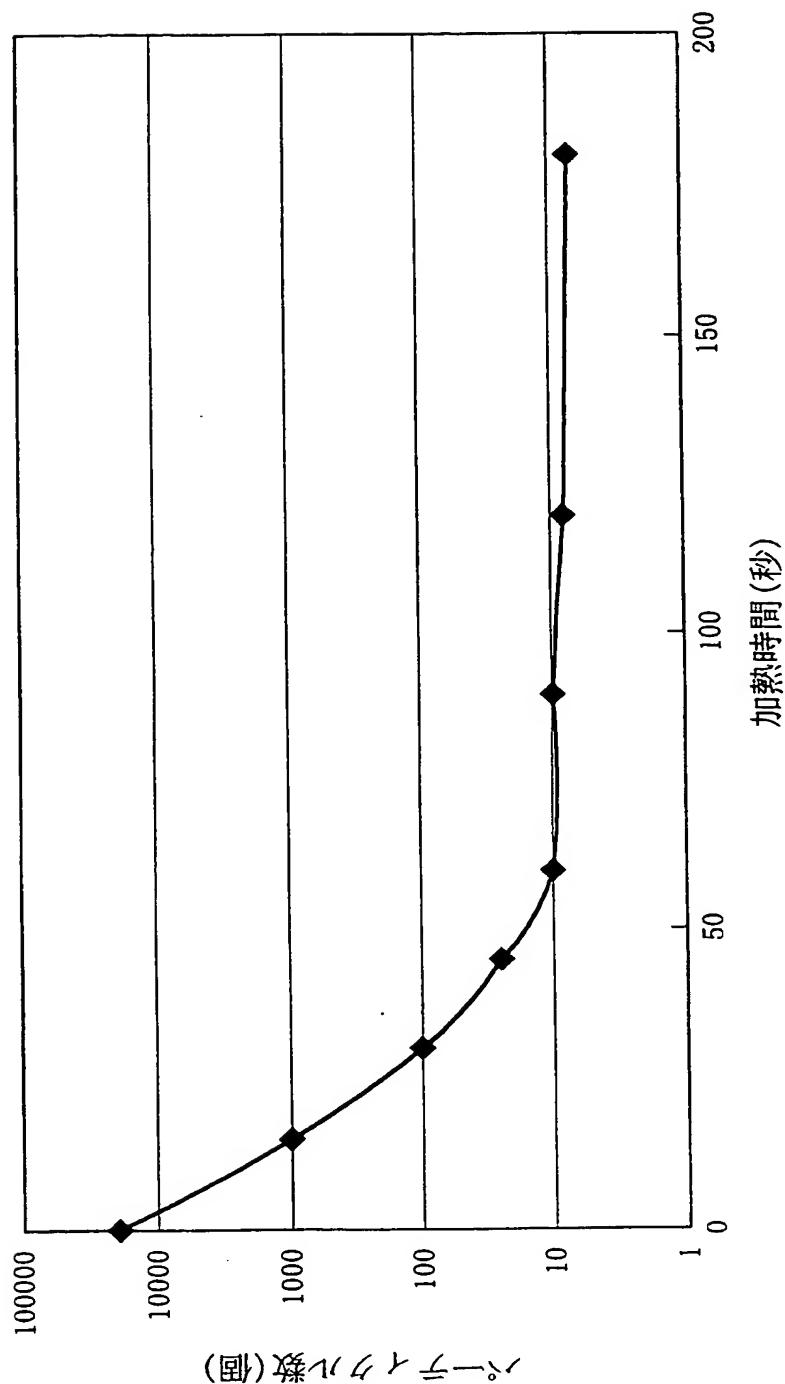


Fig. 17

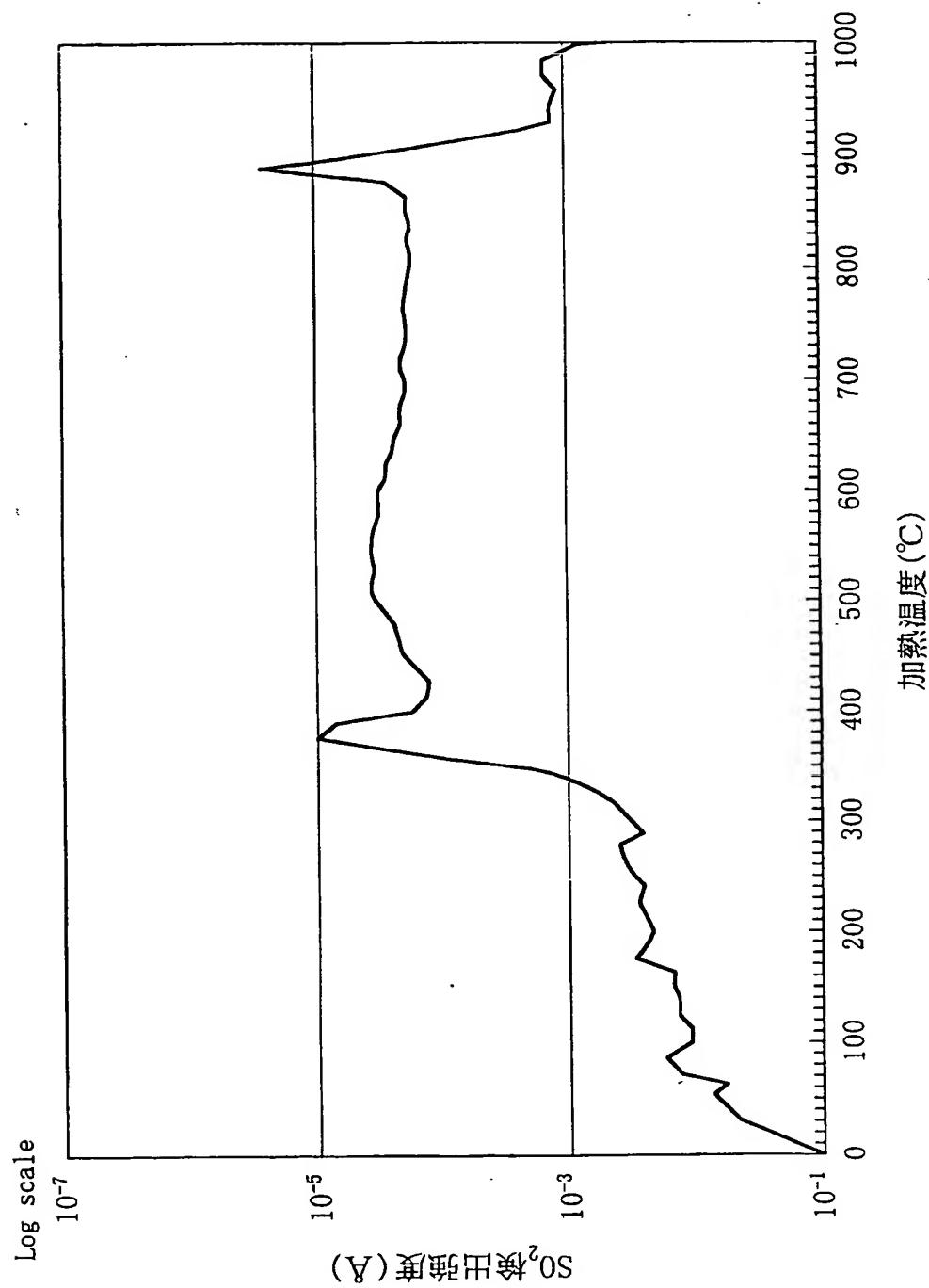


Fig. 18

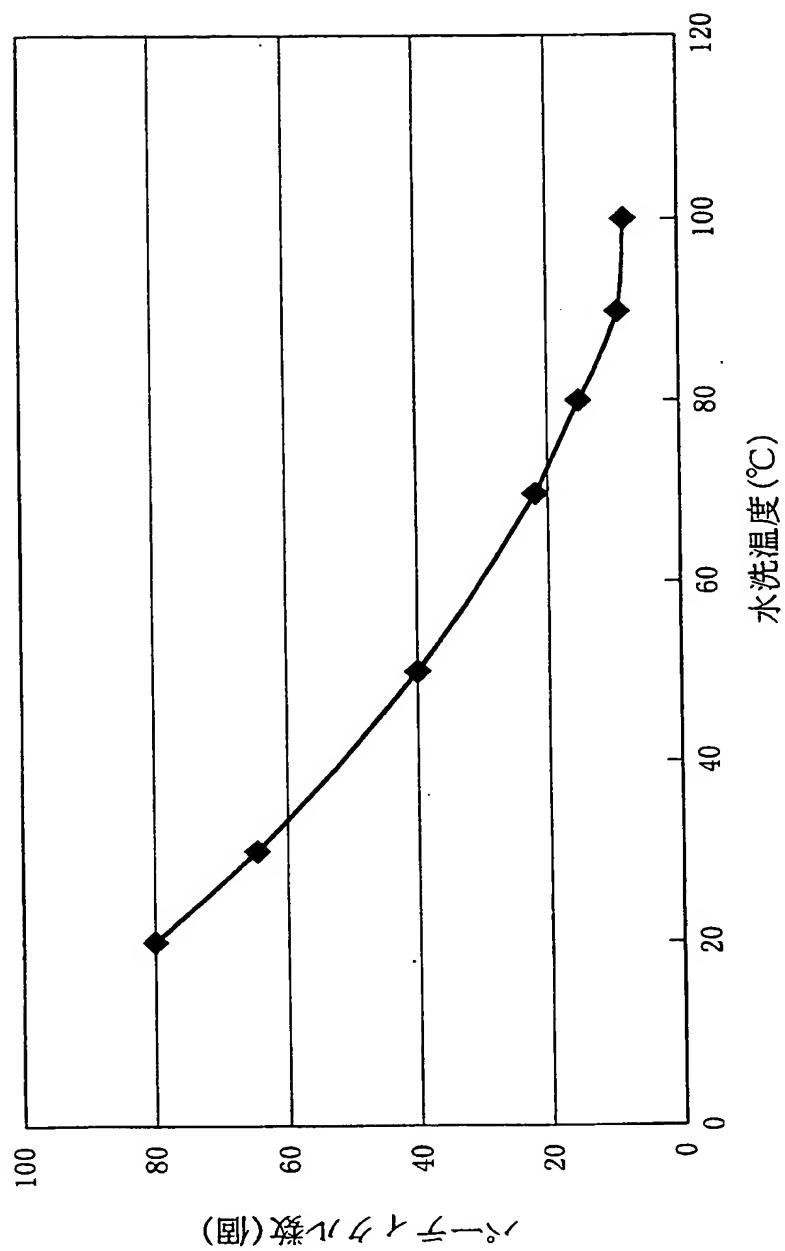


Fig. 19

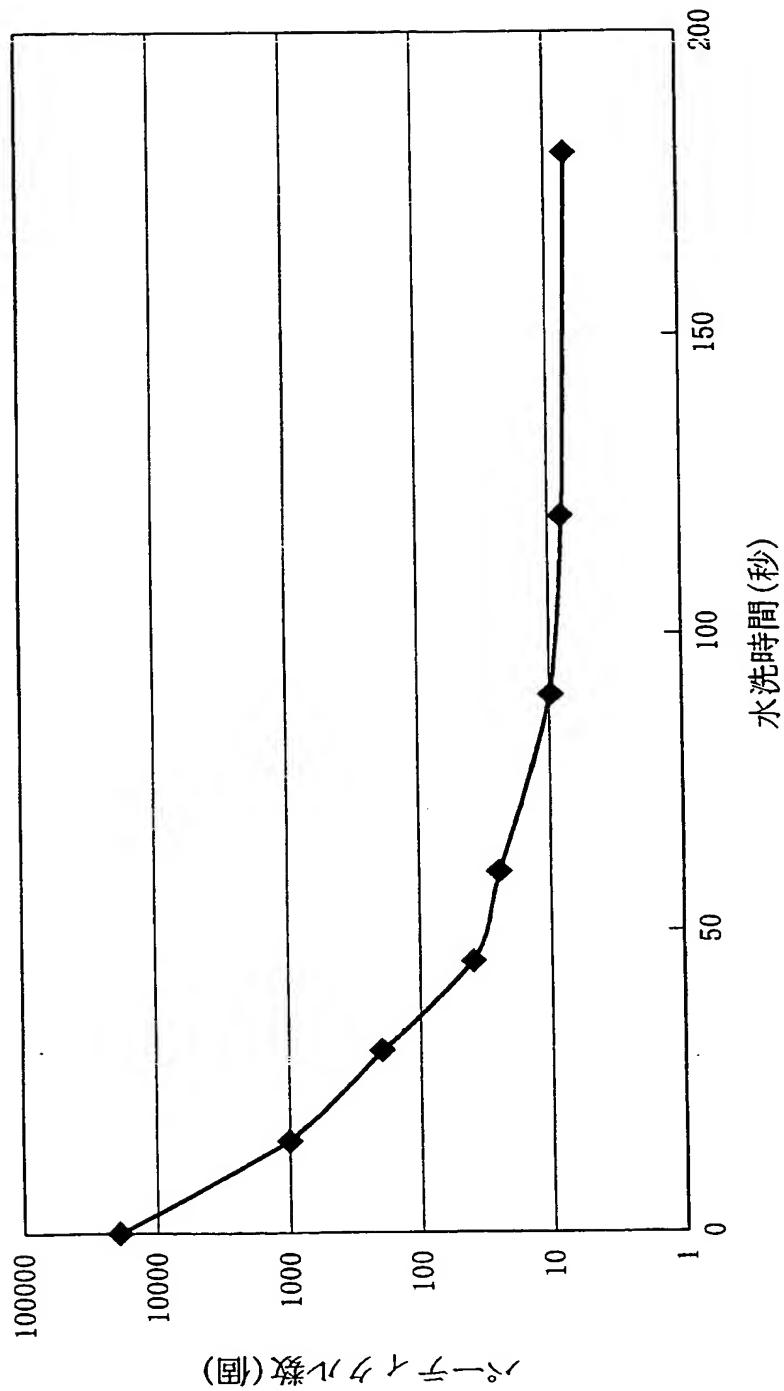


Fig. 20

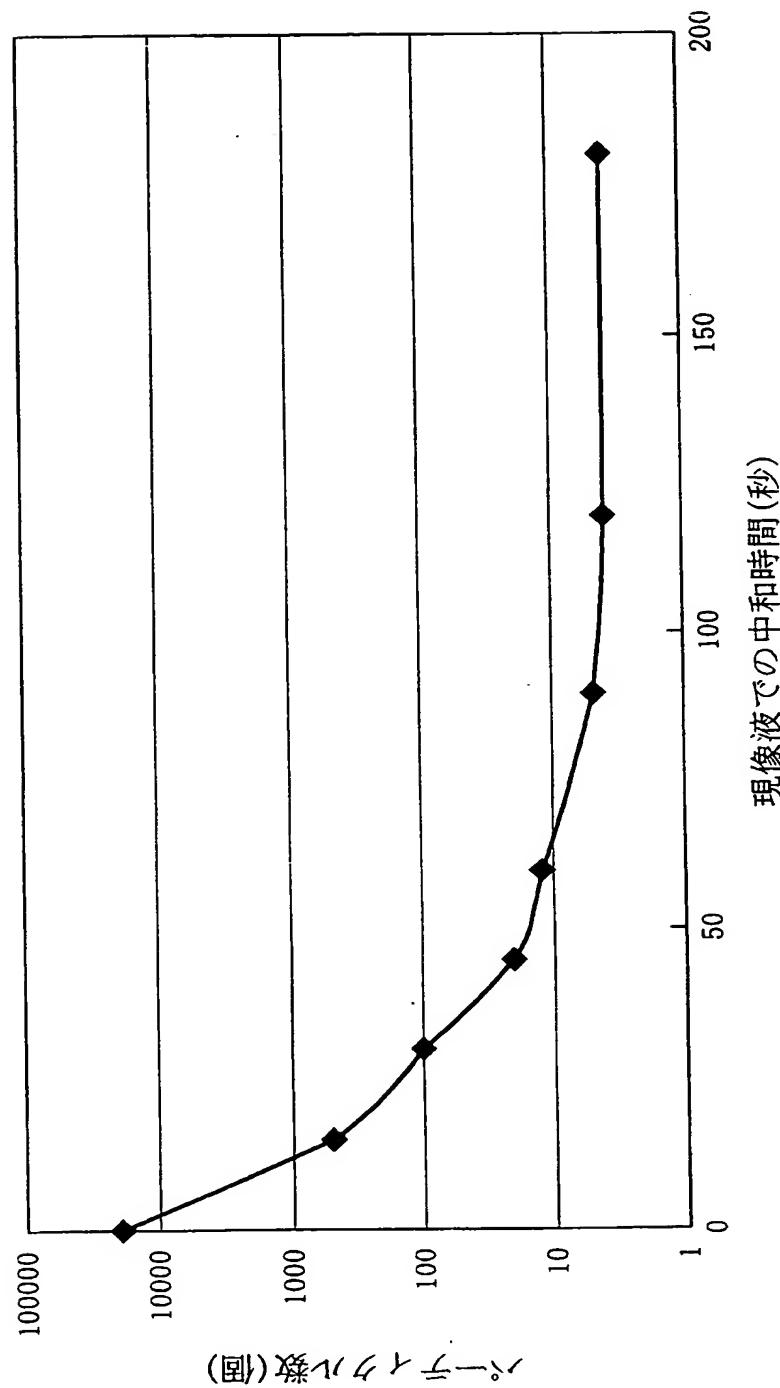


Fig. 21

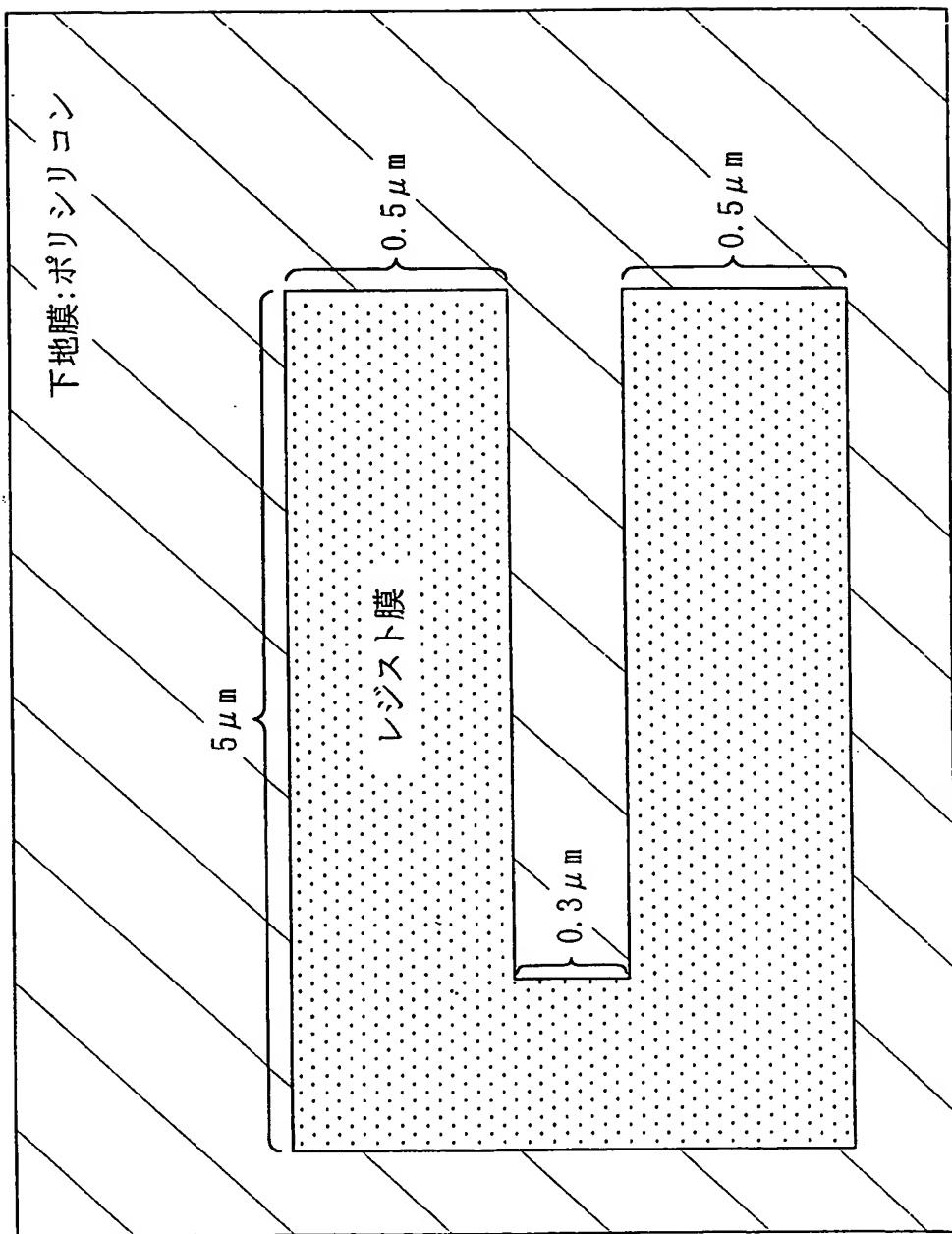
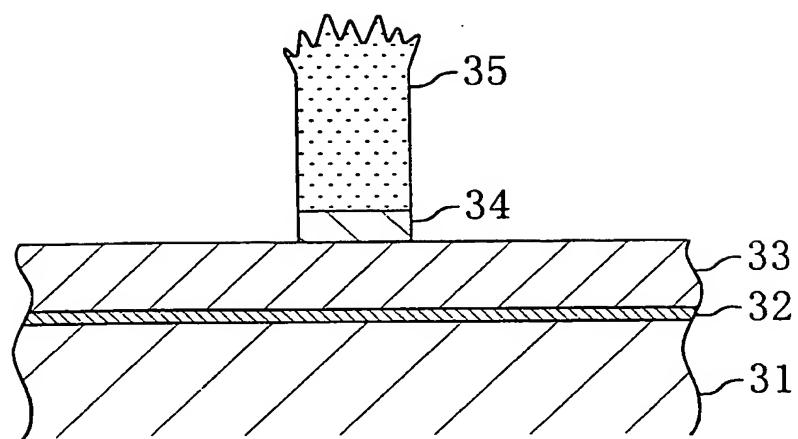


Fig. 22



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01L21/302, G03F7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01L21/302, G03F7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|---------------------------|-------------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1960 - 1998 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971 - 1998 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 08-111401, A (Sony Corp.), April 30, 1996 (30. 04. 96), Par. Nos. (0042), (0044) (Family: none) | 1 |
| Y | JP, 07-263425, A (Sony Corp.), October 13, 1995 (13. 10. 95), Par. Nos. (0044), (0045) (Family: none) | 1 |
| Y | JP, 06-138664, A (Mitsubishi Electric Corp.), May 20, 1994 (20. 05. 94), Page 5, left column, lines 20 to 23 (Family: none) | 13 |
| Y | JP, 04-338630, A (Mitsubishi Electric Corp.), November 25, 1992 (25. 11. 92), Par. Nos. (0008), (0009) (Family: none) | 13 |
| Y | JP, 01-307227, A (Showa Denko K.K.), December 12, 1989 (12. 12. 89), Page 3, upper right column, lines 7 to 17 (Family: none) | 13 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
March 3, 1998 (03. 03. 98)Date of mailing of the international search report
March 10, 1998 (10. 03. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.Authorized officer
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| EX | JP, 09-134862, A (NEC Corp.), May 20, 1997 (20. 05. 97), Par. No. (0021) (Family: none) | 13 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/04455

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int⁶ H 01 L 21/302, G 03 F 7/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int⁶ H 01 L 21/302, G 03 F 7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1960-1998年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | J P 08-111401 A (ソニー株式会社), 30. 4月. 19 96 (30. 04. 96), 段落番号【0042】、【0044】 (ファミリーなし) | 1 |
| Y | J P 07-263425 A (ソニー株式会社), 13. 10月. 1 995 (13. 10. 95), 段落番号【0044】、【004 5】 (ファミリーなし) | 1 |
| Y | J P 06-138664 A (三菱電機株式会社), 20. 5月. 1 994 (20. 05. 94), 第5頁左欄第20~23行 (ファミ リーなし) | 13 |
| Y | J P 04-338630 A (三菱電機株式会社), 25. 11月. 1992 (25. 11. 92), 段落番号【0008】、【000 9】 (ファミリーなし) | 13 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも
の

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 03. 98

国際調査報告の発送日 10.03.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4M 9275

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| Y | JP01-307227A (昭和電工株式会社), 12. 12月. 1989 (12. 12. 89), 第3頁右上欄第7~17行 (ファ ミリーなし) | 13 |
| EX | JP09-134862A (日本電気株式会社), 20. 5月. 1 997 (20. 05. 97), 【0021】 (ファミリーなし) | 13 |